

ΑΤΜΟΙ

Όλα τα στοιχεία ή χημικές ενώσεις που αποτελούν την ύλη, μπορούν να παρουσιασθούν σε μια από τις παρακάτω καταστάσεις :

Στερεό Υγρό Αέριο

Συνήθως ορίζεται το νερό σαν υγρό, ο σίδηρος σαν στερεό, αλλά μπορεί να παρουσιασθεί το νερό σε στερεά μορφή ή ο σίδηρος σε υγρή κατάσταση.

Αυτό επιτυγχάνεται, αλλάζοντας τις συνθήκες του περιβάλλοντος, οπότε μπορεί να μεταβληθεί και η κατάσταση, η μορφή της ύλης.

Επομένως, η κατάσταση (μορφή) υπό την οποία παρουσιάζεται η ύλη, εξαρτάται από την τιμή της πίεσης και της θερμοκρασίας στη συγκεκριμένη περίπτωση.

Σε κάθε μια από τις προαναφερόμενες καταστάσεις, το σύστημα έχει την ίδια σύσταση και οι φυσικές ιδιότητες

p (πίεση), u (ειδικός όγκος), T (θερμοκρασία)

μέσα στα όρια του συστήματος είναι παντού οι ίδιες. Είναι δηλαδή μια ομογενής περιοχή και το σύστημα ονομάζεται ομογενές σύστημα.

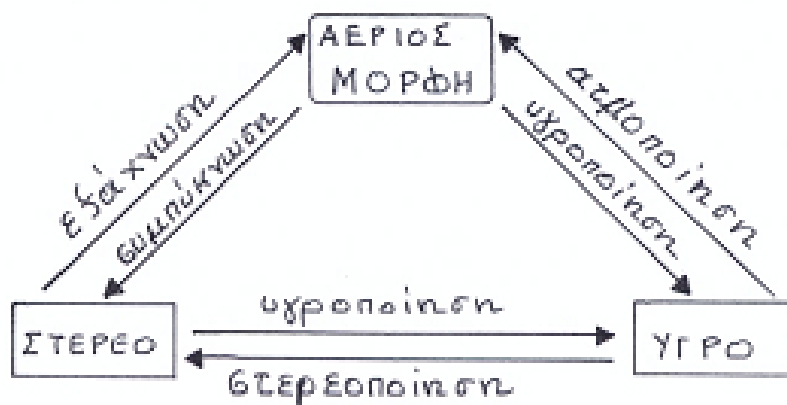
Κάθε ομογενής περιοχή, ονομάζεται **φάση**

Παρατηρήθηκε ακόμη, ότι εάν η πίεση είναι σταθερή, η εξεταζόμενη ουσία διατηρεί την κατάστασή της για κάποιο πεδίο τιμών της θερμοκρασίας : υπάρχει δηλαδή για κάθε κατάσταση, ένα πεδίο ύπαρξης.

Το νερό για παράδειγμα, είναι υγρό σε ατμοσφαιρική πίεση μεταξύ 0⁰ C και 100⁰ C.

Όταν μια ουσία, κάτω από την επίδραση μιας μεταβολής των εξωτερικών συνθηκών πίεσεως και θερμοκρασίας περνά από μια κατάσταση σε μια άλλη, η ουσία υφίσταται αλλαγή κατάστασης (φάσης).

Στο σχήμα, παριστάνεται η πορεία αυτών των μεταβολών :



ΣΧΗΜΑ 94

Η πείρα, έχει δώσει τις παρακάτω παρατηρήσεις :

1. σε κάθε τιμή πίεσεως στην αλλαγή κατάστασης, αντιστοιχεί μια ορισμένη τιμή της θερμοκρασίας. Πίεση και θερμοκρασία, συνδέονται, κατά την αλλαγή κατάστασης, με μια αμφιμονοσήμαντη σχέση :

$$p = f(T)$$

2. κατά τη διάρκεια αλλαγής κατάστασης, εάν είναι σταθερή η πίεση παραμένει σταθερή και η θερμοκρασία.
3. στις συνθήκες που θερμοκρασία και πίεση συνδέονται με την προηγούμενη σχέση, οι δύο φάσεις (υγρό – στερεό, υγρό - αερίομορφο) μπορούν να συνυπάρχουν σε όλες τις αναλογίες.

Το αερίομορφο σύστημα μπορεί να υποδοιαιρεθεί σε αέριο και σε ατμό.

Για την κατανόηση των δύο αυτών μορφών, ακολουθεί ένα πειραματικό παράδειγμα.

Σε ένα δοχείο του οποίου μπορεί να μεταβάλλεται ο όγκος, εισάγεται μια ποσότητα συστήματος (μονάδα μάζας ή μονάδα βάρους). Το δοχείο είναι εφοδιασμένο με θερμομέτρο για τη μέτρηση της θερμοκρασίας και με πιεσόμετρο για τη μέτρηση της πίεσης. Επίσης, το δοχείο είναι τοποθετημένο μέσα σε μια συσκευή η οποία μπορεί να διατηρεί σταθερή τη θερμοκρασία όλης της διάταξης σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες.

Ορίζοντας μια τιμή για τη θερμοκρασία, αρχίζει η μείωση του όγκου, παρατηρώντας ότι το μανόμετρο δείχνει μια πίεση συνεχώς να αυξάνεται. Συνεχίζοντας τη μείωση του όγκου, κάποια στιγμή η πίεση παραμένει σταθερή. Από τη στιγμή αυτή, παρατηρείται σχηματισμός υγρού, γίνεται δηλαδή μια αλλαγή κατάστασης (φάσης). Μειώνοντας ακόμη περισσότερο τον όγκο, μεγαλώνει ο σχηματισμός του υγρού, παραμένοντας σταθερή η πίεση. Το φαινόμενο διαρκεί έως ότου όλη η ποσότητα του αερίου περάσει στην υγρή κατάσταση.

Από τη στιγμή αυτή, μειώνοντας τον όγκο, η πίεση αρχίζει πάλι να αυξάνεται.

Δηλαδή η αλλαγή καταστάσεως επηρέασε ορισμένες τιμές του όγκου : από V_1 (αρχή συμπτυκνώσεως) έως V_2 (τέλος φαινομένου). Εάν ΔV η μεταβολή του όγκου κατά την αλλαγή καταστάσεως είναι ευνόητο ότι

$$\Delta V = V_2 - V_1 < 0$$

Επαναλαμβάνοντας το πείραμα με ίδια διαδικασία αλλά με θερμοκρασίες κάθε φορά πιο υψηλές (σταθερή όμως θερμοκρασία για κάθε φάση του πειράματος) παρατηρείται αφ' ενός επανάληψη του φαινομένου, αφ' ετέρου κάθε φορά η αλλαγή κατάστασης επηρεάζει μεταβολές του όγκου πάντα πιο περιορισμένες. Δηλαδή :

$$\Delta V' > \Delta V'' > \Delta V''' \dots\dots$$

μέχρις ότου η μεταβολή του όγκου ΔV μηδενισθεί για μια ορισμένη τιμή T_K της θερμοκρασίας, αλλά και παραμείνει μηδενική ($\Delta V = 0$) για κάθε $T > T_K$.

Αυτό σημαίνει ότι για τιμή της θερμοκρασίας μεγαλύτερη της T_K δεν είναι δυνατό να υγροποιηθεί το αέριο υπό οιαδήποτε πίεση του ασκηθεί.

Η θερμοκρασία T_K ονομάζεται **κρίσιμη θερμοκρασία**.

Σημείωση : η κρίσιμη θερμοκρασία, είναι διαφορετική για κάθε ουσία. Σαν παράδειγμα αναφέρονται οι παρακάτω τιμές :

Υδράργυρος.....	: + 1627,0 ($^{\circ}C$)
Νερό.....	: + 374,1 ($^{\circ}C$)
Δοξείδιο του άνθρακα.....	: + 31,1 ($^{\circ}C$)
Οξυγόνο.....	: - 119,0 ($^{\circ}C$)
Υδρογόνο.....	: - 239,8 ($^{\circ}C$)

Η αερίομορφη κατάσταση, μπορεί να διαφοροποιηθεί σαν :

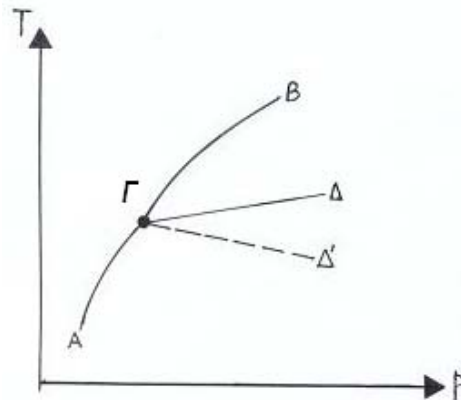
Αέριο, όταν η συγκεκριμένη θερμοκρασία του είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη θερμοκρασία της χημικής του σύνθεσης,

Ατμός, όταν η θερμοκρασία του είναι μικρότερη από την κρίσιμη θερμοκρασία.

Συνεπώς, είναι προφανές ότι η ίδια ουσία μπορεί να βρεθεί, ανάλογα με την τιμή της θερμοκρασίας, στην κατάσταση του αερίου ή στην κατάσταση του ατμού.

Τα φαινόμενα της αλλαγής κατάστασης παρουσιάζονται σε ένα διάγραμμα (p, T).

Στο διάγραμμα αυτό του παρακάτω σχήματος, χαράσσονται οι καμπύλες ισορροπίας, δηλαδή οι καμπύλες που ενώνουν τα σημεία του διαγράμματος που χαρακτηρίζονται από αμφιμονοσήμαντη σχέση θερμοκρασίας και πίεσης.



ΣΧΗΜΑ 95

Επάνω σε κάθε μια από αυτές τις καμπύλες, το σύστημα μπορεί να υπάρξει σε δύο φάσεις :

Φάση : υγρή - στερεή καμπύλη ΓΔ

-/- : υγρή - αερίομορφη καμπύλη ΓΒ

-/- : στερεή - αερίομορφη καμπύλη ΑΓ

και οι δύο φάσεις μπορούν να συνυπάρχουν σε όλες τις αναλογίες.

Για τα σημεία εκτός καμπυλών, υφίσταται μόνο μια κατάσταση για το σύστημα.

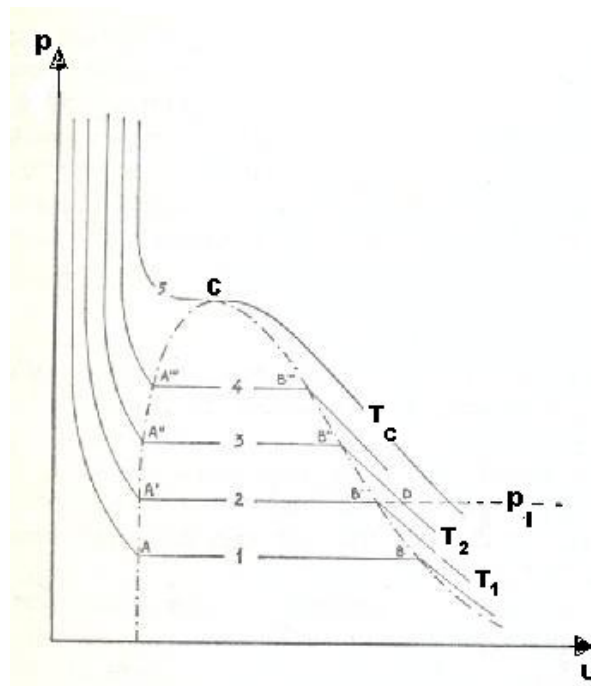
Οι τρεις καταστάσεις συνυπάρχουν σε όλες τις αναλογίες μόνο στο σημείο "Γ" το οποίο λέγεται **τριπλό σημείο**.

Σημειώνεται, ότι για τις καμπύλες ΑΓ και ΓΒ, σε μια αύξηση της θερμοκρασίας αντιστοιχεί μια αύξηση της πίεσης ισορροπίας.

Αντιθέτως, για πολλές ουσίες, στην αλλαγή στερεό – υγρό, η πίεση αυξάνεται με τη θερμοκρασία (καμπύλη ισορροπίας ΓΔ), ενώ για άλλες ουσίες (νερό, βρώμιο) η πίεση μειώνεται σε αντίστοιχη αύξηση της θερμοκρασίας, οπότε η αντίστοιχη καμπύλη ισορροπίας είναι τώρα η ΓΔ'.

Το διάγραμμα (p – u) για τον ατμό (διάγραμμα Clapeyron)

Μεταφέροντας τις προηγούμενες παρατηρήσεις των πειραμάτων σε ένα διάγραμμα όπου στις τεταγμένες γράφεται ο όγκος και στις τεταγμένες η πίεση, προκύπτει ένα σύνολο καμπυλών μια για κάθε πείραμα (καμπύλες 1 – 5, παρακάτω **σχήμα 96 α**)



ΣΧΗΜΑ 96 α

Αυτές οι καμπύλες, επειδή κάθε πείραμα έγινε για μια συγκεκριμένη (σταθερή κάθε φορά) θερμοκρασία, είναι **ισόθερμες**.

Παρατηρώντας τα τμήματα AB, A'B', A''B'' κλπ, διαπιστώνεται ότι εκεί όχι μόνο παραμένει σταθερή η θερμοκρασία, αλλά παραμένει σταθερή και η πίεση. Η πράξη έχει δείξει, ότι σε αυτά τα διαστήματα εξελίσσεται η μεταβολή της κατάστασης του συστήματος.

Τα τμήματα AB, A'B', A''B'' κλπ, ονομάζονται μεταβολές ισοθερμοβαρικές (= μεταβολές σταθερής θερμοκρασίας και πίεσης).

Πίεση και θερμοκρασία είναι σε ισορροπία.

Στην πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο, τα διαστήματα όπου γινόταν η μεταβολή της κατάστασης (μεταβολή του συστήματος από μια μορφή σε μια άλλη) κάλυπταν περιοχές μεταβολής του όγκου κάθε φορά πιο περιορισμένες όσο το πείραμα γινόταν σε αυξημένες κάθε φορά τιμές της θερμοκρασίας, μέχρις ότου για μια τιμή της θερμοκρασίας ίση με την κρίσιμη θερμοκρασία δεν παρατηρείται περιοχή μεταβολής του όγκου ($\Delta V = 0$) του συστήματος. Το φαινόμενο αυτό, αποτυπώνεται και στο διάγραμμα, όπου παριστάνεται με την καμπύλη -5-, η οποία είναι η καμπύλη της κρίσιμης θερμοκρασίας.

Το σημείο K, ονομάζεται “κρίσιμο σημείο” και σε αυτό αντιστοιχούν τα κρίσιμα καταστατικά μεγέθη, τα οποία για τον ατμό νερού είναι :

$$P_K = 225,5 \text{ ata} \quad T_K = 374,1 \text{ }^{\circ}\text{K} \quad v_K = 0,00307 \text{ m}^3 / \text{kp}$$

Ενώνοντας τα σημεία A, A', A''.....K και τα σημεία B, B', B''....K, προκύπτουν δυο καμπύλες οι οποίες ενώνονται με κοινή εφαπτομένη στο σημείο K και οι οποίες ονομάζονται :

- καμπύλη A, A', A''.....K = κατώτερη οριακή καμπύλη
- καμπύλη B, B', B''.....K = ανώτερη οριακή καμπύλη

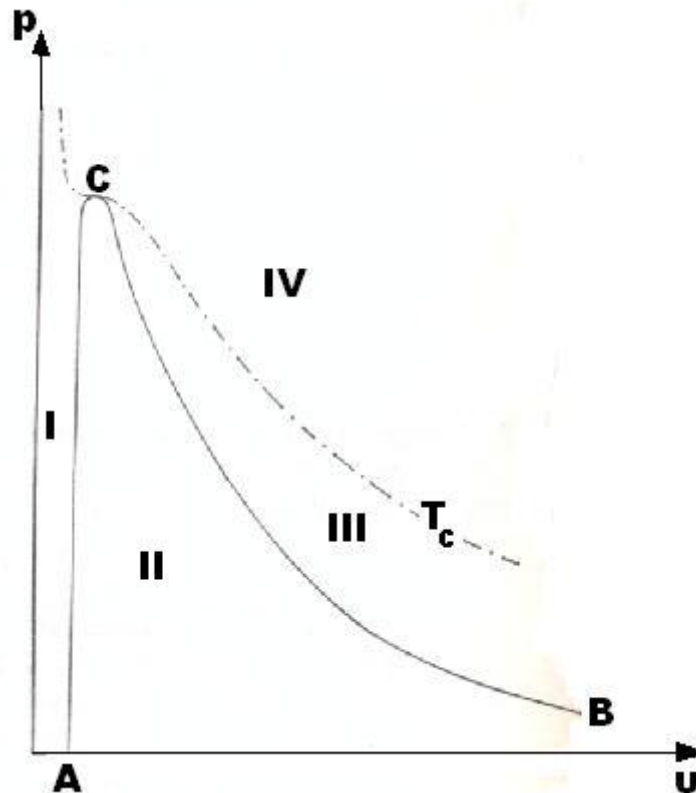
Το διάγραμμα του **σχήματος 96α** ονομάζεται διάγραμμα ατμού σε συντεταγμένες (p – v).

Η αρχή των αξόνων τίθεται με τη συνθήκη $p = 0$ και πρέπει να επισημανθεί ότι για πιέσεις πολύ χαμηλές και κοντά στην τιμή 0, ο ειδικός όγκος έχει συγκεκριμένη τιμή.

Στις κλίμακες που συνήθως χρησιμοποιούνται για το εν λόγω διάγραμμα, η κατώτερη οριακή καμπύλη δεν περνά επομένως από την αρχή των αξόνων.

Το διάγραμμα αυτό, όπως όλα τα διαγράμματα για τον ατμό, χαράσσεται με αναφορά στην μονάδα του συστήματος.

Στο επόμενο διάγραμμα του **σχήματος 96 β**, διακρίνονται τέσσερις (-4-) χαρακτηριστικές περιοχές που περικλείουν περιοχές του διαγράμματος σχετικές με ειδικές φυσικές καταστάσεις του συστήματος.

ΣΧΗΜΑ 96 β

Περιοχή υγρού : είναι η περιοχή **I** η οποία περιλαμβάνεται μεταξύ των αξόνων, της κατώτερης οριακής καμπύλης και το άνω τμήμα της κρίσιμης ισόθερμης καμπύλης. Κάθε φορά που η πίεση και η θερμοκρασία λαμβάνουν τιμές που προσδιορίζουν μια φυσική κατάσταση του συστήματος που παριστάνεται στην περιοχή I, το σύστημα ευρίσκεται στην υγρή κατάσταση.

Περιοχή υγρού ατμού : είναι η περιοχή **II**, που περιλαμβάνεται μεταξύ των δύο οριακών καμπυλών. Είναι η χαρακτηριστική περιοχή όπου εξελίσσεται η αλλαγή φάσης (κατάστασης) του συστήματος.

Για όλα τα σημεία αυτής της περιοχής, **πίεση και θερμοκρασία συνδέονται αμφιμονοσήμαντα**, δηλαδή ορίζοντας μια τιμή της πίεσης η θερμοκρασία λαμβάνει μια και μόνο μια τιμή.

Σε όλη αυτή την περιοχή το σύστημα αποτελείται από μίγμα υγρού και ατμού, και για κάθε ζεύγος τιμών πίεσης και θερμοκρασίας οι ποσότητες υγρού και ατμού μπορούν να συνυπάρχουν σε όλες τις πιθανές αναλογίες.

Λέγεται ότι υγρό και ατμός ευρίσκονται σε ισορροπία και οι δύο μεταβλητές ονομάζονται πίεση ισορροπίας και θερμοκρασία ισορροπίας.

Περιοχή υπέρθερμου ατμού : είναι η περιοχή **III**, που περιλαμβάνεται μεταξύ του κατώτερου τμήματος της κρίσιμης θερμοκρασίας, της ανώτερης οριακής καμπύλης εκτείνεται δε στο άπειρο προς τα δεξιά.

Στο **σχήμα 96 α**, έστω το σημείο D : αυτό παριστάνει μια κατάσταση του συστήματος που χαρακτηρίζεται από πίεση p_1 και θερμοκρασία T_2 . Παρατηρείται ότι η συγκεκριμένη θερμοκρασία T_2 είναι μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία $T_1 =$ θερμοκρασία ισορροπίας στην πίεση p_1 (δηλαδή σε πίεση p_1 η αλλαγή φάσης θα γίνει μόνο σε θερμοκρασία T_1 και μόνο σε αυτήν), ή ότι η πίεση p_1 είναι μικρότερη από την πίεση $p_2 =$ πίεση ισορροπίας με την θερμοκρασία T_2 .

Από αυτή την παρατήρηση προκύπτει ο ορισμός του υπέρθερμου ατμού :

Ονομάζεται **υπέρθερμος ατμός**, ο ατμός που βρίσκεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από αυτήν που αντιστοιχεί στην θερμοκρασία ισορροπίας της εξεταζόμενης πίεσης, ή που ευρίσκεται σε πίεση μικρότερη από αυτήν που αντιστοιχεί στην πίεση ισορροπίας της εξεταζόμενης θερμοκρασίας.

Περιοχή αερίου : είναι η περιοχή IV, που ευρίσκεται πάνω από την καμπύλη της κρίσιμης θερμοκρασίας. Στην περιοχή αυτή το σύστημα δεν ευρίσκεται πλέον στην κατάσταση του υπέρθερμου ατμού αλλά στην κατάσταση του αερίου.

Στην πράξη όμως η κατάσταση του συστήματος για τα σημεία αυτής της περιοχής ονομάζεται ακόμα κατάσταση υπέρθερμου ατμού.

Τα όσα παραπάνω περιγράφηκαν για το διάγραμμα ($p - v$) μπορούν προφανώς να αναπτυχθούν και να παρουσιαστούν σε διάγραμμα ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ – ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ($T - S$) ή και σε διάγραμμα ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ – ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ ($I - S$), διαγράμματα που είναι περισσότερο εύχρηστα στις εφαρμογές και στα οποία περιγράφονται οι θερμοδυναμικοί κύκλοι των εγκαταστάσεων παραγωγής έργου με ατμό νερού.

Αυτή η παρουσίαση ακολουθεί.

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΡΓΟΥ ΜΕ ΑΤΜΟ ΝΕΡΟΥ

Το νερό ευρίσκεται άφθονο στη γη, είναι δε έτοιμο για χρήση με μικρό κόστος κατεργασίας.

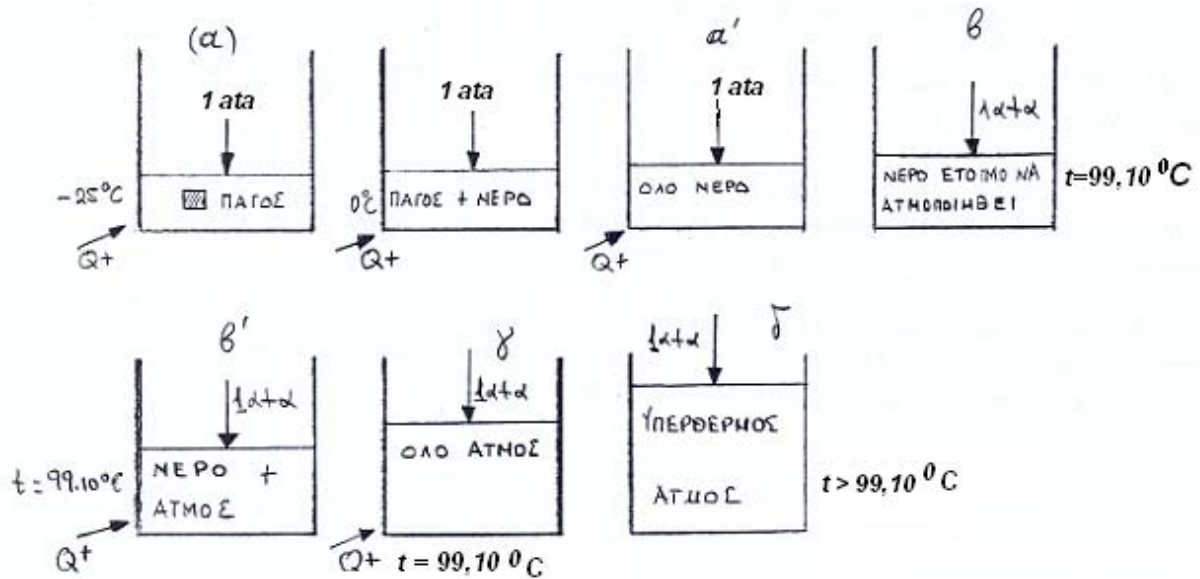
Έχει καλές θερμοδυναμικές ιδιότητες (μεγάλη θερμοχωρητικότητα) σε όλες τις φάσεις και έχει καλή χημική συμπεριφορά, δεν ρυπαίνει και δεν μολύνει.

Σαν αποσταγμένο, είναι απαλλαγμένο από ελεύθερα ιόντα, δεν αντιδρά με τα μέταλλα και τα υλικά των εγκαταστάσεων.

Είναι προφανές, πως ό,τι παρουσιάζεται παρακάτω, εφαρμόζεται σε κάθε χημικό στοιχείο (αμμωνία κλπ) που ευρίσκεται στην κατάσταση ατμού. Αλλάζουν οπωσδήποτε οι τιμές των καταστατικών μεγεθών και των φυσικών μεγεθών, όπως η ειδική θερμότητα, το ειδικό βάρος κλπ.

Διάγραμμα ($T - S$) για τον ατμό

Σε ένα δοχείο, εφοδιασμένο με θερμόμετρο, στο άνω μέρος του οποίου εφαρμόζεται μια σταθερή πίεση 1 ατα , τοποθετείται ένα κομμάτι πάγου σε θερμοκρασία -25°C (σημ. α) (είναι το ίδιο πείραμα της προηγούμενης παραγράφου, με τη διαφορά ότι τώρα αυτό γίνεται με βάση σταθερή κάθε φορά πίεση).

ΣΧΗΜΑ 97

Με μια διάταξη, προσδίδεται θερμότητα στο δοχείο και παρατηρείται μια πολύ μικρή αύξηση του όγκου που οφείλεται στη διαστολή του στερεού σώματος κατά τη θέρμανση.

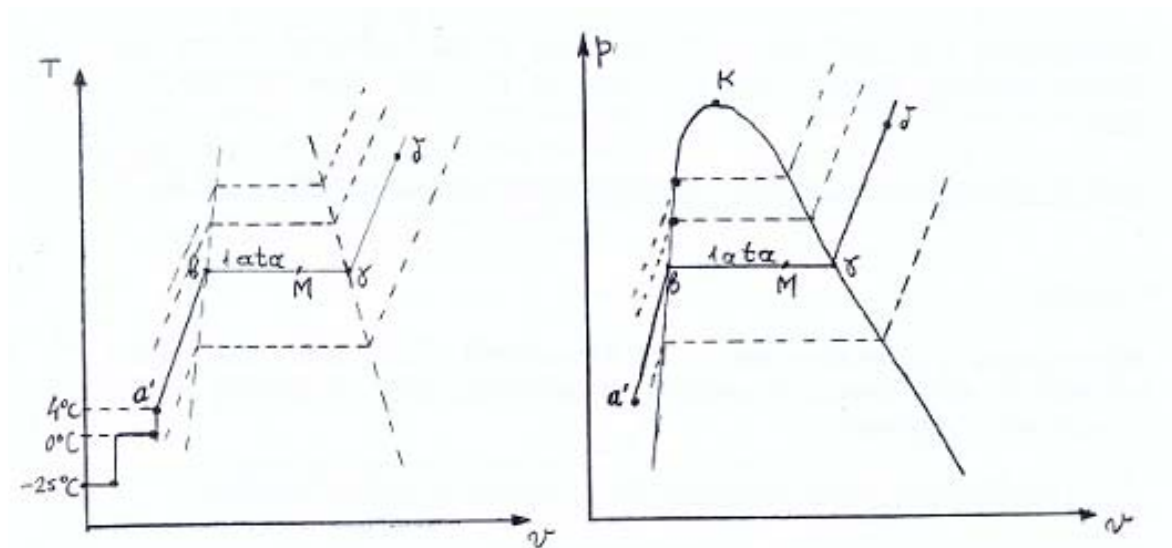
Μόλις η θερμοκρασία φθάσει σε 0°C παρατηρείται ότι ο πάγος αρχίζει να λιώνει, μετατρέπεται όλος υγρό (σημ. α'), συνεχίζεται η πρόσδοση θερμότητας (παρατηρείται ότι από 0°C μέχρι 4°C ο όγκος δεν μεταβάλλεται διότι υπάρχει μια ανωμαλία στο νερό στο διάστημα αυτό της θερμοκρασίας) συνεχίζεται η πρόσδοση θερμότητας και όταν η θερμοκρασία φθάσει στους $99,10^{\circ}\text{C}$ (σημ. β) το νερό αρχίζει να ατμοποιείται και εμφανίζονται φυσαλίδες ατμοποιημένου νερού.

Η πρόσδοση της θερμότητας συνεχίζεται, η θερμοκρασία τώρα παραμένει σταθερή και διατηρείται στους $99,10^{\circ}\text{C}$ μέχρις ότου όλη η ποσότητα του νερού ατμοποιηθεί πλήρως, γίνεται δηλαδή ξηρός ατμός (σημ. γ).

Συνεχίζοντας την πρόσδοση θερμότητας, παρατηρείται τώρα ότι η θερμοκρασία αυξάνεται και ο ξηρός ατμός θερμαίνεται περισσότερο και γίνεται υπέρθερμος ατμός (σημ. δ).

Ενώνοντας όλα τα σημεία "β" και όλα τα σημεία "γ", προκύπτουν δύο καμπύλες οι οποίες έχουν οριζόντια εφαπτομένη στο **σημείο "Κ"**, το οποίο λέγεται **κρίσιμο σημείο** (τα καταστατικά μεγέθη του οποίου όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι :

$$P_K = 225,5 \text{ ata}, T_K = 374,1^{\circ}\text{K}, v_K = 0,00307 \text{ m}^3 / \text{kp}.$$

**ΣΧΗΜΑ 98**

Η καμπύλη ΑΚ (η κατώτερη οριακή καμπύλη) ονομάζεται **καμπύλη κεκορεσμένου υγρού ή καμπύλη βρασμού**, δεδομένου ότι όλα τα σημεία "β" αντιπροσωπεύουν νερό το οποίο έχει θερμανθεί στη θερμοκρασία στην οποία αρχίζει να ατμοποιείται και όσο ανεβαίνουμε, η θερμοκρασία αυξάνεται. Για όλα τα σημεία "β" $\chi = 0$.

Η καμπύλη ΚΔ (η ανώτερη οριακή καμπύλη) ονομάζεται **καμπύλη ξηρού ή κεκορεσμένου ατμού ή καμπύλη δρόσου**, δεδομένου ότι όλα τα σημεία "γ" αντιπροσωπεύουν ξηρό ατμό και όσο κατεβαίνουμε, η θερμοκρασία μειώνεται. Για όλα τα σημεία "γ" $\chi = 1$.

Ανάμεσα στα σημεία "β" και "γ" πάντα στη θερμοκρασία ατμοποίησης και στην πίεση που έχει γίνει το πείραμα, εδώ 1 ata, το σύστημα αποτελείται από νερό και ατμό, είναι δηλαδή **μίγμα**.

Στην πίεση που έγινε το πείραμα, αντιστοιχεί μια και μόνη θερμοκρασία, μόνο στο μέρος της μεταβολής που το σύστημα αλλάζει φάση, και συγκεκριμένα όταν το νερό αρχίζει να ατμοποιείται (σημ. "β"), στο σημ. "γ" που το σύστημα ατμοποιήθηκε πλήρως και έγινε ξηρός ατμός, καθώς επίσης και στο σημ. "Μ" όπου συνυπάρχουν η υγρή και η αέρια (ατμοποιημένο νερό) φάση.

Η καμπύλη (α α' α'' β Μ γ δ) είναι καμπύλη σταθερής πίεσης και μόνο για τη διαδικασία (β Μ γ) η θερμοκρασία είναι μια και αντίστοιχη στην πίεση του πειράματος, ενώ πριν το σημείο "β" και μετά το σημείο "γ" η θερμοκρασία μπορεί να πάρει και άλλες τιμές.

Συγκεκριμένα, στην διαδικασία αλλαγής φάσης συμπεριλαμβανομένων και των ακραίων συνθηκών (κεκορεσμένο νερό στο σημ. "β", ξηρός ατμός στο σημ. "γ") είναι :

$$\underline{\text{πίεση} = 1 \text{ ata} = \text{πίεση πειράματος} \quad \underline{\text{μοναδική αντίστοιχη θερμοκρασία} = 99,10^{\circ} \text{C}}$$

Σημαντική παρατήρηση :

Κατά τη διάρκεια μετατροπής του υγρού σε ξηρό ατμό στη συνθήκη κορεσμού, η θερμοκρασία δεν μεταβάλλεται διότι η θερμότητα που προσδίδεται για τη μετατροπή αυτή χρησιμοποιείται για να μετατρέψει το νερό σε ατμό.

Ορίζονται :

- **Θερμοκρασία (πίεση) κορεσμού** = η θερμοκρασία (πίεση) στην οποία γίνεται ατμοποίηση υπό αντίστοιχη πίεση (θερμοκρασία) που ονομάζεται πίεση (θερμοκρασία) κορεσμού.

Η τιμή της θερμοκρασίας και αντίστοιχης πίεσης, ονομάζεται συνθήκη κορεσμού.

Δηλαδή, όπως έχει ήδη αναφερθεί, η πίεση και η θερμοκρασία κορεσμού ευρίσκονται σε ισορροπία.

- **Κεκορεσμένο υγρό** = το υγρό σε συνθήκη κορεσμού

- **Κεκορεσμένος ή ξηρός ατμός** = ατμός σε συνθήκη κορεσμού

- **Υπέρθερμος ατμός** = ατμός του οποίου η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη της θερμοκρασίας κορεσμού. Η πίεση και η θερμοκρασία του υπέρθερμου ατμού είναι ανεξάρτητες, δηλαδή η θερμοκρασία μπορεί να αυξάνεται ενώ η πίεση παραμένει σταθερή.

- **Κρίσιμο σημείο** = είναι το σημείο στο οποίο οι καταστάσεις κεκορεσμένου υγρού και κεκορεσμένου ατμού είναι ίδιες, δηλαδή κάτω από τις συνθήκες του κρίσιμου σημείου δεν υπάρχει η ενδιάμεση φάση του μίγματος.

ΒΑΘΜΟΣ ΞΗΡΟΤΗΤΑΣ

Στις περιοχές έξω από τις καμπύλες κεκορεσμένου υγρού και κεκορεσμένου ατμού το σύστημα βρίσκεται σε συγκεκριμένη φάση, οπότε προσδιορίζεται από δύο από τις τρεις μεταβλητές, δηλαδή με πίεση και θερμοκρασία μπορεί να υπολογισθεί ο ειδικός όγκος του συστήματος και όλα τα υπόλοιπα καταστατικά μεγέθη.

Μέσα στην περιοχή του μίγματος, αυτό δεν είναι εφικτό, διότι για μια πίεση αντιστοιχεί μια μόνο θερμοκρασία (συνθήκη κορεσμού) οπότε δίδοντας σαν δεδομένο την πίεση ή τη θερμοκρασία, το σύστημα μπορεί να είναι σε οποιαδήποτε κατάσταση της διαδικασίας αλλαγής φάσεως συμπεριλαμβανομένων και των ακραίων καταστάσεων, δηλαδή κεκορεσμένο νερό (σημ. "β"), ξηρός ατμός (σημ. "γ"), μίγμα (σημ. "μ") : κατά τη διάρκεια της μεταβολής "β Μ γ", πίεση και θερμοκρασία παραμένουν σε σταθερή τιμή.

Απαιτείται ο ορισμός ενός μεγέθους με τη βοήθεια του οποίου να μπορεί να προσδιοριστεί η συγκεκριμένη κατάσταση του συστήματος στη διαδικασία αλλαγής φάσεως.

Το μέγεθος αυτό, αναφέρεται στην αναλογία των δύο φάσεων του μίγματος, ονομάζεται **τίτλος ή βαθμός ξηρότητας** και είναι :

$$\chi = \frac{\beta M}{\beta \gamma} = \frac{\text{πόσο ατμοποιήθηκε}}{\text{ολική ποσότητα}}$$

Εάν :

σ = ειδικός όγκος του κεκορεσμένου υγρού, με βαθμό ξηρότητας $\chi = 0$

s = ειδικός όγκος του κεκορεσμένου ατμού, με βαθμό ξηρότητας $\chi = 1$

Ο ειδικός όγκος του μίγματος, δηλαδή ο ειδικός όγκος του συστήματος σε μια ενδιάμεση κατάσταση της μεταβολής "βγ", δίδεται από την παρακάτω σχέση :

$$\boxed{v_M = v_{\text{μίγματος}} = \sigma \times (1 - x) + s \times (x)}$$

Οι τιμές των "σ" και "s" υπολογίζονται από πίνακες που δίδουν τα καταστατικά μεγέθη στη συνθήκη κορεσμού.

Στους πίνακες αυτούς, πίνακες καταστατικών μεγεθών σε συνθήκες κορεσμού, οι τιμές των "σ" και "s" αντιστοιχούν στα σημεία των καμπυλών κορεσμού και μόνο. Δεν δίδονται τιμές αυτών των μεγεθών για σημεία εντός του διαγράμματος όπου το σύστημα είναι μίγμα.

Για τη μεταβολή του κεκορεσμένου υγρού σε ξηρό (κεκορεσμένο) ατμό, απαιτείται ένα ποσό θερμότητας το οποίο υπολογίζεται από το 1^ο Θ.Α., ήτοι :

$$dQ = dU + dL$$

$$\text{Από την } I = U + p \times v \rightarrow U = I - p \times v$$

$$\text{Αντικαθιστώντας είναι } dU = dI - p dv - v dp$$

$$\text{και επειδή : } dL = p dv \text{ και } p = \text{σταθ.} \rightarrow dp = 0$$

η σχέση του dQ γίνεται :

$$\boxed{(dQ)_p = (dI)_p}$$

Από την παραπάνω σχέση, προκύπτει ότι το ποσό θερμότητας στη μεταβολή αυτή της ατμοποίησης που γίνεται υπό σταθερή πίεση και αντίστοιχη θερμοκρασία (συνθήκη κορεσμού) δίδεται από τη μεταβολή ενθαλπίας ανάμεσα στις δύο ακραίες καταστάσεις δηλαδή του κεκορεσμένου υγρού και του κεκορεσμένου ατμού :

$$\boxed{Q_{1,2} = I_2 - I_1 = I_\gamma - I_\delta}$$

Η ενθαλπία του κεκορεσμένου νερού, $I_\beta = I_\sigma$ ονομάζεται αισθητή θερμότητα και είναι :

Αισθητή θερμότητα I_σ = είναι το ποσό της θερμότητας που απαιτείται να δοθεί στο υγρό, ώστε από $T = 0^\circ \text{C}$ στην πίεση της μεταβολής, να μεταβεί στη θερμοκρασία (που αντιστοιχεί στην πίεση της μεταβολής = συνθήκη κορεσμού) κορεσμού όπου πρόκειται να γίνει η ατμοποίηση.

Καθιερώθηκε ο όρος αισθητή θερμότητα, επειδή η προσδιδόμενη θερμότητα έχει σαν αισθητό αποτέλεσμα της παρουσίας της στο νερό, την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού.

Η μεταβολή της ενθαλπίας κατά τη μεταβολή “βγ” είναι η λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησης, η οποία ορίζεται σαν :

Λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησης “r” = είναι το ποσό θερμότητας που απαιτείται να δοθεί στο σύστημα σε κατάσταση κορεσμού ώστε αυτό να ατμοποιηθεί πλήρως.

Η λανθάνουσα θερμότητα διακρίνεται σε :

Εσωτερική λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησης = είναι το ποσό της θερμότητας που απαιτείται για τη διάσπαση της συνοχής των υγρών μορίων. Αποτελεί υπερνίκηση των δυνάμεων συνεκτικότητας των υγρών μορίων και προσδιδόμενη στο νερό σαν μορφή θερμότητας, μετατρέπεται σε μηχανικό έργο.

Εξωτερική λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησης = είναι το ποσό της θερμότητας που απαιτείται για να υπερνικηθεί η πίεση πάνω στη στάθμη του νερού κατά το διάστημα της ατμοποίησης.

Κατά την ατμοποίηση, ο όγκος του “σ” νερού διαστέλλεται μέχρι να γίνει ίσος με τον όγκο “s”.

Για τη διαστολή αυτή που γίνεται υπό σταθερή πίεση, απαιτείται να καταβληθεί μηχανικό έργο :

$$L = p \times (s - \sigma)$$

Όταν το σύστημα ατμοποιηθεί πλήρως, τότε έχει θερμότητα, άρα ενθαλπία (δεδομένου ότι θερμότητα υπό σταθερή πίεση είναι ενθαλπία) :

$$I_v = \text{ενθαλπία κεκορεσμένου (ξηρού) ατμού}$$

Επομένως, μετά τη μεταβολή, το σύστημα έχει ολική θερμότητα που δίδεται από την παρακάτω σχέση :

$$I_v = I_\sigma + r$$

Οι καταστατικές συναρτήσεις για τους ατμούς :

Στην περίπτωση των ατμών, όλες οι καταστατικές συναρτήσεις εξαρτώνται εκτός από τη θερμοκρασία και από μια άλλη μεταβλητή, είτε αυτή είναι η πίεση είτε είναι ο ειδικός όγκος (σε αντίθεση με την περίπτωση των ιδανικών αερίων που αυτό συμβαίνει μόνο για την εντροπία).

Είναι επομένως :

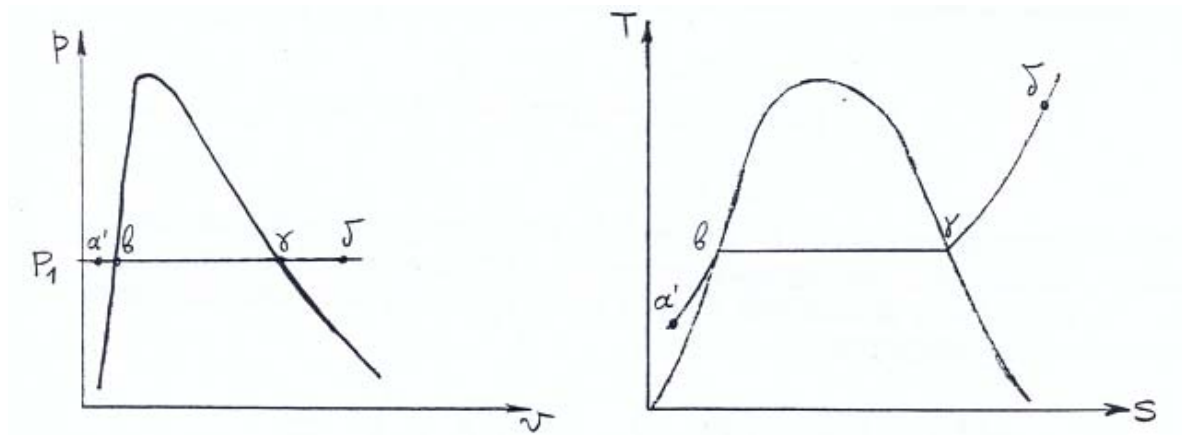
$$U = f(p, T) = f(p, u) = f(u, T)$$

$$I = f'(p, T) = f'(p, u) = f'(u, T)$$

$$S = f''(p, T) = f''(p, u) = f''(u, T)$$

Σημειώνεται επίσης, ότι στους υπολογισμούς των ατμών, από τις παραπάνω συναρτήσεις, χρησιμοποιούνται περισσότερο η ενθαλπία και η εντροπία.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν, για την ισοβαρή μεταβολή (αβγδ) υπολογίζονται οι καταστατικές συναρτήσεις που προαναφέρθηκαν.



ΣΧΗΜΑ 99

A. ΕΝΘΑΛΠΙΑ

Η ενθαλπία I_v του κεκορεσμένου ατμού (σημείο γ) προκύπτει, προσδίδοντας στην ενθαλπία I_σ του κεκορεσμένου υγρού (σημείο β) όλη τη λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησης (δηλαδή το 100 % του r) και η αντίστοιχη ενθαλπία είναι :

$$I_v = I_\sigma + r$$

Εάν ατμοποιηθεί ένα μέρος του συστήματος, τότε στην ενθαλπία του κεκορεσμένου νερού, πρέπει να προσδοθεί το μέρος της λανθάνουσας θερμότητας ατμοποίησης (= ενθαλπία ατμοποίησης) που απαιτείται ώστε να ατμοποιηθεί μόνο το μέρος του υγρού που ατμοποιείται :

άρα δεν θα προσδοθεί το 100 % του r , αλλά το ποσοστό του r που αντιστοιχεί στο επιθυμητό ποσοστό του μίγματος το οποίο προσδιορίζεται από τον αντίστοιχο βαθμό ξηρότητας "χ" :

$$I_M = I_\sigma + r \cdot \chi$$

Η ενθαλπία I_δ του υπέρθερμου ατμού σε θερμοκρασία T_δ και πίεση p , υπολογίζεται προσθέτοντας στην ενθαλπία I_ν του ξηρού ατμού τη μεταβολή ενθαλπίας για την ισοβαρή υπερθέρμανση ‘ $\gamma\delta$ ’ :

$$(\Delta I)_{\text{υπερθ.}} = \int_{T_\gamma}^{T_\delta} c'_p dT$$

Για την επίλυση του ολοκληρώματος, απαιτείται η γνώση της $c'_p = f(T)$ κάτι που είναι δύσκολο.

Έτσι, χρησιμοποιούνται οι πίνακες και τα διαγράμματα, όπου δίδονται οι τιμές της ενθαλπίας σε συνάρτηση με την πίεση και την επιθυμητή θερμοκρασία υπερθέρμανσης.

Για προσεγγιστικό υπολογισμό, θεωρείται ότι $c'_p = (c'_p)_m$ με τη μέση τιμή του c_p στο διάστημα των θερμοκρασιών που ενδιαφέρει, οπότε είναι :

$$(\Delta P)_{\text{υπερθ.}} = (T_\delta - T_\gamma) \cdot (c'_p)_m$$

Αρα, θερμαίνοντας τη μονάδα (1 kp ή 1 kg) του συστήματος (εδώ νερό) ώστε αυτό από p_1 , T_A όπου είναι νερό μη κεκορεσμένο (σημ. ‘ α ’’) να γίνει υπέρθερμος ατμός p_1 , T_δ (σημ. ‘ δ ’’), πάντοτε υπό σταθερή πίεση, πρέπει να δοθεί στο σύστημα ποσότητα θερμότητας ίση με :

$$Q_{\alpha\delta} = (Q_{\alpha\beta}) + (Q_{\beta\gamma}) + (Q_{\gamma\delta}) = (I_\beta - I_\alpha) + (I_\gamma - I_\beta) + (I_\delta - I_\gamma) \rightarrow \boxed{Q_{\alpha\delta} = I_\delta - I_\alpha}$$

Όπου η ενθαλπία I_δ είναι η ενθαλπία του υπέρθερμου ατμού σε πίεση p_δ και θερμοκρασία t_δ και υπολογίζεται από σχετικούς πίνακες ή και διαγράμματα.

B. ΕΝΤΡΟΠΙΑ

Για κάθε σημείο της καμπύλης υγρού, η εντροπία είναι συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας και υπολογίζεται από πίνακες σύμφωνα με τη συνθήκη κορεσμού.

Η μεταβολή που η εντροπία υφίσταται κατά τη μεταβολή αλλαγής κατάστασης στη συνθήκη κορεσμού, μπορεί να περιγραφεί με την εξίσωση :

$(\Delta S)_{\text{ατμοποίησης}} = \int_1^2 dQ$ και επειδή η μεταβολή γίνεται υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση (συνθήκη κορεσμού), είναι :

$$(\Delta S)_{\text{ατμοποίησης}} = \frac{1}{T} \cdot \int_1^2 dQ = \frac{r}{T}$$

Για ξηρό (κεκορεσμένο) ατμό, η εντροπία S_v (σημείο γ) υπολογίζεται προσθέτοντας στην εντροπία S_σ κεκορεσμένου υγρού (σημείο β) τη μεταβολή εντροπίας που υφίσταται η μονάδα συστήματος κατά την ατμοποίηση :

$$S_v = S_\sigma + \frac{r}{T}$$

με $T =$ απόλυτη θερμοκρασία, στην οποία υπολογίζονται S και r

Για μίγμα, βαθμού ξηρότητας χ :

$$S_x = S_\sigma + \left(\frac{r}{T}\right) \cdot \chi$$

Για υπέρθερμο ατμό : στον υπολογισμό πρέπει να προστεθεί η μεταβολή εντροπίας που αφορά στην υπερθέρμανση :

$$S_s = (S_v) + \int_{T_e}^{T_s} (c'_p) \cdot \frac{dT}{T} = (S_\sigma + \frac{r}{T}) + \int_{T_e}^{T_s} (c'_p) \cdot \frac{dT}{T}$$

όπου T_s είναι η θερμοκρασία υπερθέρμανσης σε $^{\circ}\text{K}$, T_e είναι η θερμοκρασία κορεσμού σε $^{\circ}\text{K}$, c'_p είναι η ειδική θερμότητα του υπέρθερμου ατμού.

Η τιμή της S_s υπολογίζεται συνολικά από τους πίνακες του υπέρθερμου ατμού ή και από τα σχετικά διαγράμματα.

B. ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

Η εσωτερική ενέργεια μπορεί να υπολογισθεί από τον ορισμό της ενθαλπίας :

$$I = U + p \cdot v \rightarrow U = I - p \cdot v$$

Για κεκορεσμένο υγρό, με $\chi = 0$ και $v = \sigma$, είναι : $U_\sigma = I_\sigma - p \cdot \sigma$

όπου I_σ και σ υπολογίζονται από σχετικούς πίνακες για τη συνθήκη κορεσμού.

Για ξηρό (κεκορεσμένο) ατμό, με $\chi = 1$ και $v = s$, είναι : $U_s = I_s - p \cdot s$

όπου I_s και s υπολογίζονται από σχετικούς πίνακες για τη συνθήκη κορεσμού.

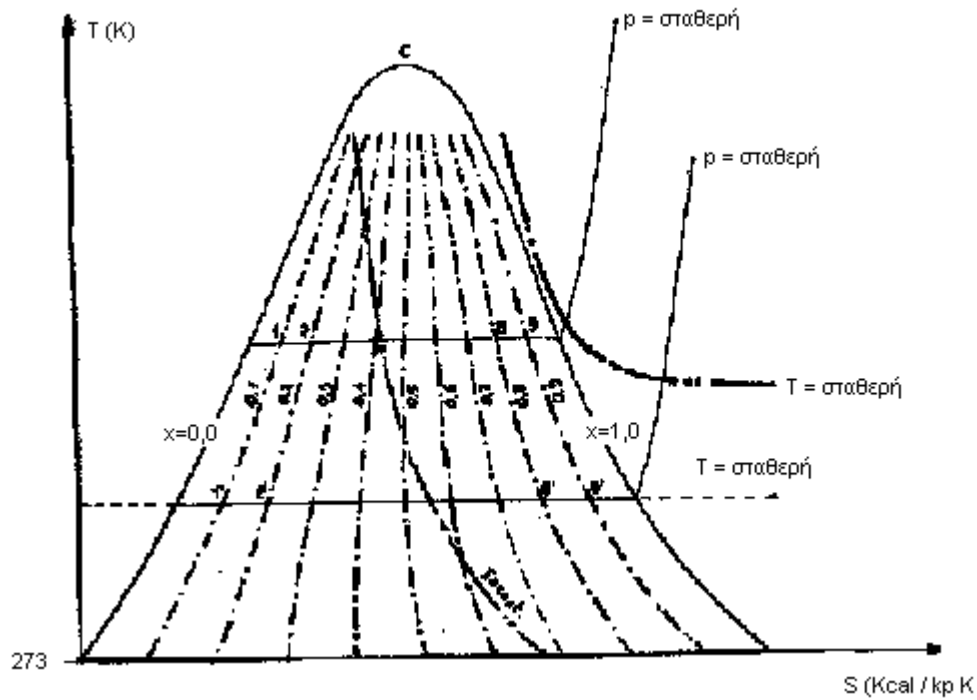
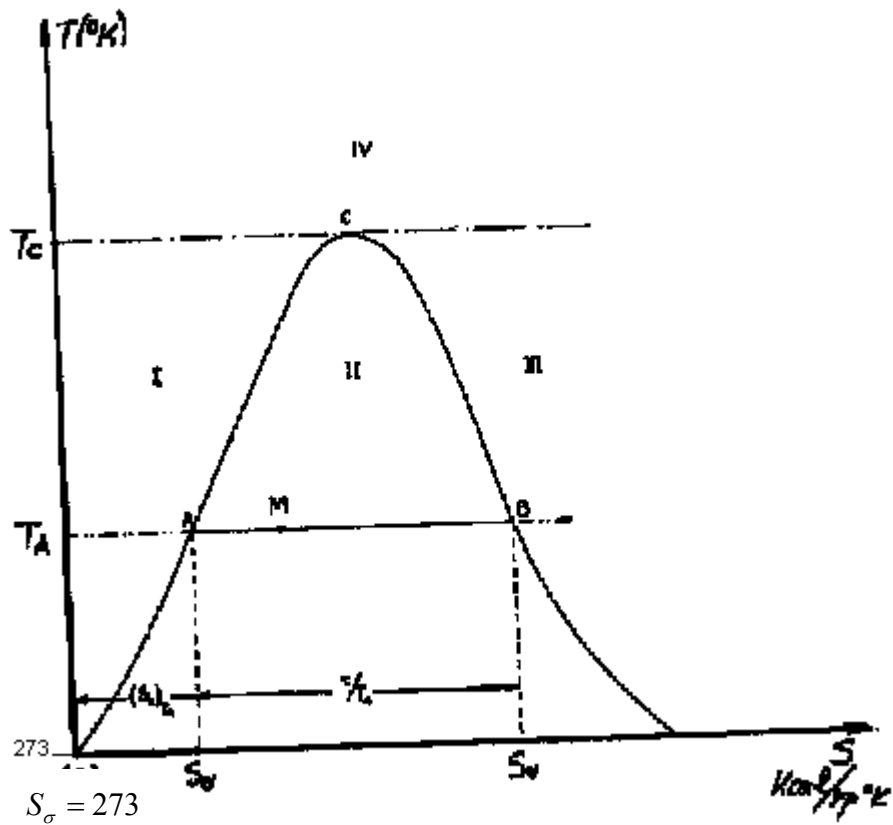
Για μίγμα, βαθμού ξηρότητας χ , είναι :

$$U_x = (I_x) - p \cdot (v_x) \rightarrow U_x = (I_\sigma + r \cdot \chi) - p \cdot [\sigma \cdot (1 - \chi) + s \cdot \chi]$$

Για υπέρθερμο ατμό, είναι : $U_s = I_s - p \cdot v_s$

όπου I_s , v_s υπολογίζονται από πίνακες ή / και διαγράμματα.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ – ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ (T – S)



ΣΧΗΜΑ 100

Κατασκευή διαγράμματος :

Στην τετμημένη είναι οι τιμές της εντροπίας, για τη μονάδα συστήματος, και στην τεταγμένη οι τιμές της θερμοκρασίας.

Στην αρχή των αξόνων είναι :

$$S_{\sigma_0} = 0 \text{ για } T_0 = 273^0\text{K και αντίστοιχη πίεση ισορροπίας } p_0.$$

Για μια θερμοκρασία T σημειώνεται (με επιλεγμένη κλίμακα) η τιμή της εντροπίας $(S_{\sigma})_T$ του κεκορεσμένου υγρού συστήματος οπότε προκύπτει το σημείο A της καμπύλης βρασμού η οποία περνά από την αρχή των αξόνων.

Για την ίδια θερμοκρασία T , ξεκινώντας από το σημείο A , ένα ευθύγραμμο τμήμα (ισόθερμη μεταβολή), στην ήδη επιλεγμένη κλίμακα, ίσο με την τιμή της μεταβολής της εντροπίας ατμοποίησης, δηλαδή $\Delta S = \frac{r}{T}$, οπότε προκύπτει το σημείο B το οποίο είναι ένα σημείο της καμπύλης δρόσου. Για την καμπύλη αυτή, ως γνωστόν, ισχύει :

$$\boxed{(S_v)_T = (S_{\sigma})_T + \frac{r}{T}}$$

Επαναλαμβάνοντας την προαναφερόμενη διαδικασία για ένα ικανό αριθμό τιμών μεταξύ της θερμοκρασίας T_0 και της κρίσιμης θερμοκρασίας T_c , προκύπτει η χάραξη με σημεία των δύο οριακών καμπυλών (βρασμού και δρόσου)

Στο διάγραμμα, οι δύο οριακές καμπύλες συναντώνται στο κρίσιμο C , όπου είναι εφαπτόμενες στην κρίσιμη θερμοκρασία T_c .

Ενώ η καμπύλη βρασμού περνά από την αρχή των αξόνων, η καμπύλη δρόσου τέμνει τον άξονα των τετμημένων και η απόσταση αυτή (από την αρχή των αξόνων) είναι ίση με $\frac{r_0}{T_0}$, όπου r_0 είναι η θερμότητα ατμοποίησης για θερμοκρασία $T_0 = 273^0\text{K}$.

Καμπύλες (βαθμού ξηρότητας) $x = \text{σταθερό}$: το τμήμα της ισόθερμης AB παριστάνει (στον άξονα των S) τη μεταβολή της εντροπίας την οποία πρέπει να υποστεί η μονάδα του συστήματος για να μεταβεί από $\chi = 0$ (κεκορεσμένο υγρό) σε $\chi = 1$ (κεκορεσμένος ατμός), δηλαδή μεταβολή εντροπίας ίση με :

$$\Delta S = \frac{r}{T}$$

Για να ατμοποιηθούν μόνο χ (kp ή kg) πρέπει το σύστημα να υποστεί μια μεταβολή εντροπίας :

$$(\Delta S)_x = \left(\frac{r}{T} \right)_x$$

που μετρίεται στο διάγραμμα σαν τμήμα ισόθερμης.

Συνεπώς, διαιρώντας τα τμήματα της ισόθερμης σε $I \Sigma A$ τμήματα, είναι δυνατό να χαραχθούν οι καμπύλες σταθερού βαθμού ξηρότητας, δηλαδή $\chi = \text{σταθερό}$.

Ισοβαρείς καμπύλες : στις περιοχές του μη κεκορεσμένου υγρού (αριστερά της καμπύλης βρασμού) και του υπέρθερμου ατμού (δεξιά της καμπύλης δρόσου) παρουσιάζουν πάντοτε θετική κλίση και τιμές που αυξάνονται από δεξιά προς τα αριστερά. Επίσης στην περιοχή του μη κεκορεσμένου υγρού, οι ισοβαρείς καμπύλες είναι πολύ κοντά στην καμπύλη βρασμού, τόσο που στην πράξη μπορεί να θεωρηθούν ότι ταυτίζονται με αυτήν.

Μέσα στην περιοχή του μίγματος (συμπεριλαμβανομένων και των σημείων επί των δύο ακραίων καμπυλών) οι ισοβαρείς είναι και ισόθερμες.

Ισοενθαλπικές καμπύλες : παρουσιάζουν πάντοτε αρνητική κλίση. Στην περιοχή του υπέρθερμου ατμού, τείνουν να γίνουν ισόθερμες.

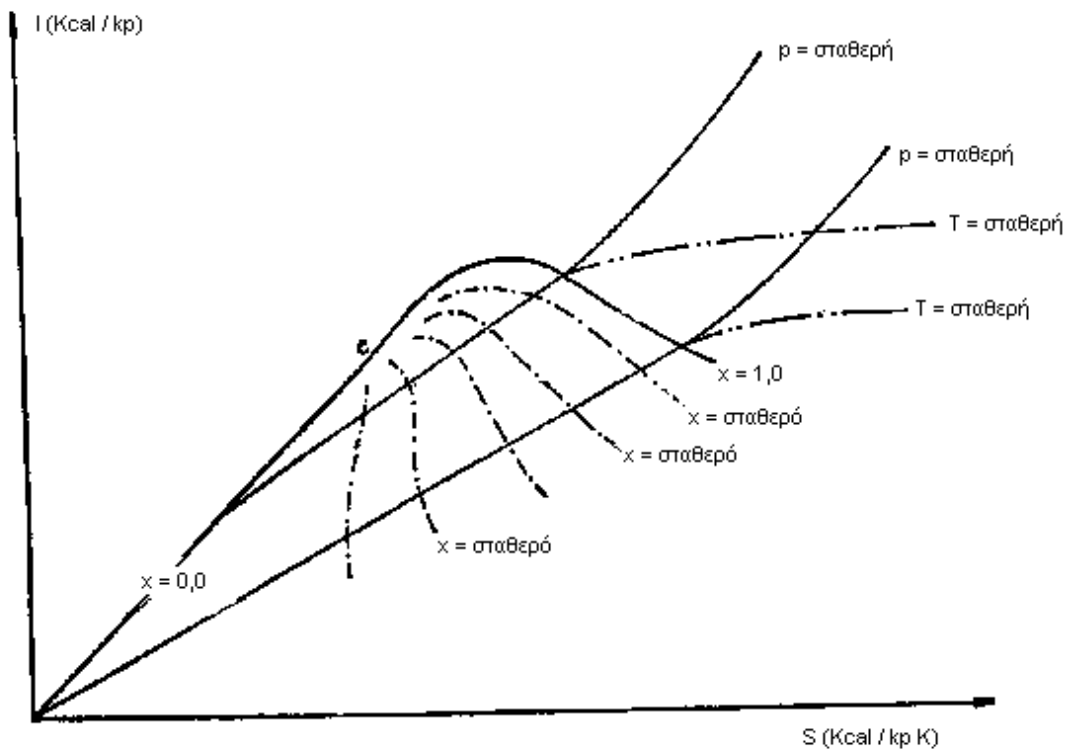
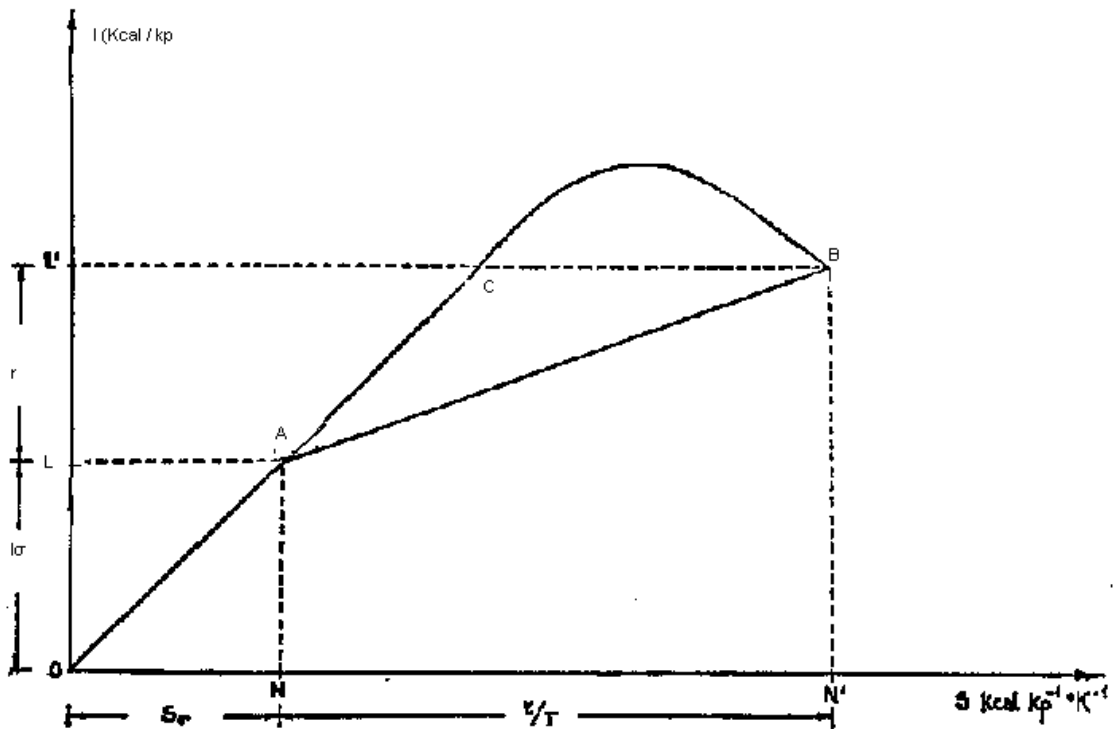
Πράγματι, όσο δεξιότερα στο διάγραμμα, η πίεση μειώνεται και οι τιμές της είναι πολύ χαμηλές. Στις χαμηλές πιέσεις οι ατμοί πλησιάζουν στη συμπεριφορά των ιδανικών αερίων και ακολουθούν με καλή προσέγγιση τους αντίστοιχους νόμους. Η ενθαλπία επομένως μπορεί να θεωρηθεί συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας και επομένως είναι :

$$dI = c_p \cdot dT$$

Η χάραξη των ισοβαρών και των ισοενθαλπικών καμπυλών μπορεί να γίνει με σημεία, βρίσκοντας από τους πίνακες, τις τιμές που λαμβάνει η εντροπία υπό σταθερή πίεση ή υπό σταθερή ενθαλπία, με τη μεταβολή της θερμοκρασίας.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ – ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ

διάγραμμα MOLLIER



ΣΧΗΜΑ 101

Κατασκευή διαγράμματος :

Στην τετμημένη είναι οι τιμές της εντροπίας, για τη μονάδα συστήματος, και στην τεταγμένη οι τιμές της ενθαλπίας.

Στην αρχή των αξόνων είναι :

$$I_{\sigma_0} = S_{\sigma_0} = 0 \text{ για } T_0 = 273^{\circ}\text{K και αντίστοιχη πίεση ισορροπίας } p_0.$$

Οι οριακές καμπύλες συναντώνται στο κρίσιμο σημείο C και είναι εφαπτόμενες στο σημείο αυτό στην κρίσιμη ισόθερμη και στην κρίσιμη ισοβαρή.

Η κατασκευή των οριακών καμπυλών γίνεται με σημεία.

Με επιλεγμένη κλίμακα, για μια θερμοκρασία T, σημειώνεται στις τετμημένες ένα ευθύγραμμο τμήμα ON = με την τιμή της εντροπίας του κεκορεσμένου υγρού σε αυτή τη θερμοκρασία, και στις τεταγμένες ένα ευθύγραμμο τμήμα OL = με την ενθαλπία του κεκορεσμένου υγρού για την ίδια θερμοκρασία. Από τα σημεία N και L φέρονται παράλληλες προς τους άξονες, και το σημείο τομής A προσδιορίζει ένα σημείο της καμπύλης βρασμού, η οποία περνά από την αρχή των αξόνων.

Από το σημείο N και επί του άξονα των τετμημένων, σημειώνεται ένα ευθύγραμμο τμήμα NN' = με τη μεταβολή της εντροπίας που υφίσταται η μονάδα του συστήματος κατά την ατμοποίηση στη θερμοκρασία T (που προσδιορίστηκε το σημείο A), δηλαδή $\Delta S = \frac{r}{T}$.

Από το σημείο L και επί του άξονα των τεταγμένων σημειώνεται ένα τμήμα LL' ίσο με τη θερμότητα ατμοποίησης r στη θερμοκρασία T. Από τα σημεία N' και L' χαράσσονται οι παράλληλες προς τους άξονες και το σημείο τομής B είναι ένα σημείο της καμπύλης δρόσου.

Επαναλαμβάνοντας την προαναφερόμενη διαδικασία για ένα ικανό αριθμό τιμών μεταξύ της θερμοκρασίας T₀ και της κρίσιμης θερμοκρασίας T_c, προκύπτει η χάραξη με σημεία των δύο οριακών καμπυλών (βρασμού και δρόσου)

Οι καμπύλες σταθερού βαθμού ξηρότητας συναντώνται όλες στο κρίσιμο σημείο C με καμπυλότητα που φαίνεται στο διάγραμμα (I – S) της σελ. 121.

Οι ισοβαρείς στην περιοχή του μίγματος είναι και ισόθερμες, με σταθερή κλίση στην περιοχή αυτή, δεδομένου ότι :

$$\text{επειδή } dI = dQ \text{ και } dS = \frac{dQ}{T} \text{ προκύπτει } dS = \frac{dI}{T} \text{ οπότε } \frac{dI}{dS} = T$$

Η τελευταία σχέση δίνει την κλίση της καμπύλης.

Επειδή η ισοβαρής στην περιοχή του μίγματος είναι και ισόθερμη, η θερμοκρασία είναι σταθερή, οπότε σταθερή είναι και η κλίση. Έξω από την περιοχή του μίγματος η κλίση αυξάνεται με τη θερμοκρασία, οπότε οι καμπύλες αυτές "ανοίγουν" σαν "βεντάλια".

Οι ισοβαρείς στην περιοχή του μη κεκορεσμένου υγρού (αριστερά της καμπύλης βρασμού) είναι πολύ κοντά στην καμπύλη βρασμού, ενώ στην περιοχή του υπέρθερμου έχουν κατεύθυνση προς τα άνω και οι τιμές της πίεσης αυξάνονται από δεξιά προς τα αριστερά.

Οι ισόθερμες στην περιοχή του υπέρθερμου έχουν κατεύθυνση προς τον άξονα των τετμημένων. Οι τιμές της θερμοκρασίας αυξάνονται από κάτω προς τα άνω.

Στην περιοχή του υπέρθερμου οι ισοβαρείς έχουν κλίση θετική, διότι και εκεί ισχύει $\frac{dI}{dS} = T$ και η απόλυτη θερμοκρασία είναι πάντοτε θετική. Επιπλέον, η κλίση αυξάνεται διότι προς το πάνω μέρος του διαγράμματος η θερμοκρασία αυξάνεται.

Οι ισόθερμες κλίνουν προς τον άξονα των τετμημένων επειδή όσο διεισδύουν στην περιοχή του υπέρθερμου προς τα δεξιά, η πίεση ελαττώνεται λαμβάνοντας χαμηλές τιμές : ο ατμός επομένως τείνει να συμπεριφερθεί σαν ιδανικό άεριο, οπότε οι ισόθερμες γίνονται και ισοενθαλπικές ($I - S$) της σελ. 121).

Οι ισοενθαλπικές καμπύλες, δηλαδή καμπύλες όπου η ενθαλπία διατηρείται σταθερή, είναι παράλληλες προς τον άξονα των τετμημένων ενώ οι ισοεντροπικές καμπύλες, καμπύλες στις οποίες η ενροπία είναι σταθερή, είναι παράλληλες προς τον άξονα των τεταγμένων.

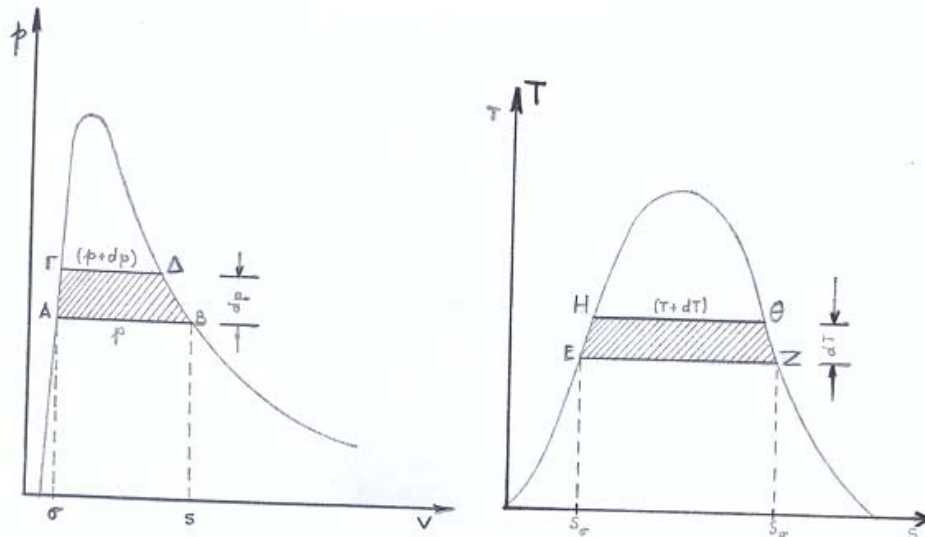
Όσον αφορά στην κατασκευή των διαφόρων καμπυλών, σημειώνεται ότι οι καμπύλες σταθερού βαθμού ξηρότητας μπορούν να χαραχθούν διαιρώντας σε ίσα τμήματα τις ισοθερμοβαρικές καμπύλες και ενώνοντας τα αντίστοιχα σημεία.

Οι ισοβαρείς και οι ισόθερμες χαράσσονται με σημεία, χρησιμοποιώντας τους πίνακες :

- Για τις ισοβαρείς υπολογίζονται οι τιμές της ενθαλπίας I και της εντροπίας S υπό σταθερή πίεση για τις διάφορες θερμοκρασίες
- Για τις ισόθερμες υπολογίζονται οι τιμές της ενθαλπίας I και της εντροπίας S υπό σταθερή θερμοκρασία για τις διάφορες τιμές της πίεσης.

ΕΞΙΣΩΣΗ Clapeyron

Σε ένα διάγραμμα p, v , έστω μια πίεση p και η αντίστοιχη μεταβολή AB , δεδομένου δε ότι κατά τη διάρκεια αυτής της μεταβολής η θερμοκρασία παραμένει σταθερή, στο διάγραμμα $T - S$ αυτή η μεταβολή παριστάνεται από την EZ στη θερμοκρασία ισορροπίας με την πίεση p .

**ΣΧΗΜΑ 102**

Στο διάγραμμα (p, v) έστω η σταθερής πίεσης και αντίστοιχης θερμοκρασίας μεταβολή $\Gamma\Delta$ η οποία απέχει από την AB κατά μια πολύ μικρή ποσότητα dp . Στο διάγραμμα $T-S$ η αντίστοιχη μεταβολή είναι η $H\Theta$ που απέχει από την EZ κατά μια πολύ μικρή ποσότητα dT .

Επειδή το ύψος των δυο διαγραμμισμένων εμβαδών είναι πολύ μικρό, αυτά τα εμβαδά προσομοιάζουν με ορθογώνια, και είναι :

$$[AB\Gamma\Delta] = (s - \sigma) \cdot dp$$

$$[EZH\Theta] = \left(\frac{r}{T}\right) \cdot dT$$

Τα δύο εμβαδά είναι τα εμβαδά ενός ίδιου κύκλου που παριστάνεται σε δύο διαφορετικά διαγράμματα.

Το εμβαδόν του κύκλου στο διάγραμμα $(p - v)$ δίδει το έργο που εναλλάσσεται σε ένα κύκλο του, μοναδιαίας ποσότητας συστήματος και το εμβαδόν στο διάγραμμα $T-S$ δίδει το ποσό θερμότητας του συστήματος που εναλλάσσεται σε ένα κύκλο.

Από το 1^ο Θ.Α. προκύπτει για τους κύκλους :

$$\text{Εμβαδόν στο διάγραμμα } (p-v) = \text{Εμβαδόν στο διάγραμμα } (T-S)$$

$$\text{Δηλαδή :} \quad (s - \sigma) \cdot dp = \left(\frac{r}{T}\right) \cdot dT$$

$$\text{Οπότε : } \boxed{r = T \cdot (s - \sigma) \cdot \frac{dp}{dT}}$$

Η τελευταία εξίσωση ονομάζεται *εξίσωση Clapeyron για τους ατμούς*.

Με τη βοήθεια αυτής της εξίσωσης, μπορούν να υπολογισθούν οι μεταβολές της πίεσης σαν αποτέλεσμα της μεταβολής της θερμοκρασίας (και αντιστρόφως) κατά τη μεταβολή της κατάστασης του συστήματος στις νέες συνθήκες, όπως επίσης μπορεί να υπολογισθεί η ενθαλπία από τις τιμές θερμοκρασίας, πίεσης και ειδικού όγκου.
(παραδείγματα στο τέλος της παραγράφου).

Κατά τη διάρκεια της ατμοποίησης, η θερμότητα ‘‘r’’ είναι πάντα θετική και επειδή η T είναι πάντα θετική, το πηλίκο dp / dT πρέπει να έχει το ίδιο πρόσημο με τη διαφορά $(s - \sigma)$, δηλαδή τη μεταβολή του όγκου του συστήματος κατά την ατμοποίηση.

Επειδή πάντοτε $s > \sigma$, αυτή η διαφορά είναι θετική, οπότε dp και dT πρέπει να έχουν το ίδιο πρόσημο.

Επομένως, κατά τη διάρκεια της ατμοποίησης (μεταβολή στη συνθήκη κορεσμού, όπου πίεση και θερμοκρασία συνδέονται με αμφιμονοσήμαντη σχέση) εάν αυξάνεται η πίεση αυξάνεται και η θερμοκρασία ισορροπίας. Εάν μειώνεται η πίεση, μειώνεται και η θερμοκρασία ισορροπίας.

Η εξίσωση *Clapeyron* μπορεί να εφαρμοστεί και σε όλες τις περιπτώσεις αλλαγής φάσεως (διαδικασία που εξελίσσεται η συνθήκη κορεσμού).

Εάν $(\Delta v)_{ισ.}$ είναι η μεταβολή του όγκου και $(\Delta l)_{ισ.}$ είναι η μεταβολή ενθαλπίας κατά την αλλαγή φάσεως, στη θερμοκρασία που γίνεται η αλλαγή φάσεως, τότε η εξίσωση *Clapeyron* γράφεται :

$$(\Delta l)_{ισ.} = T \cdot (\Delta v)_{ισ.} \cdot \frac{dp}{dT} \quad (\text{κατά την εφαρμογή, εξετάζονται και οι μονάδες των μεγεθών})$$

Με την εξίσωση αυτή, συνδέονται η θερμοκρασία και η πίεση κορεσμού, η μεταβολή ενθαλπίας κατά την αλλαγή φάσεως, η μεταβολή του ειδικού όγκου των κεκορεσμένων καταστάσεων (κεκορεσμένο υγρό, κεκορεσμένος ατμός).

Για παράδειγμα, εξετάζεται η περίπτωση τήξεως. Στην περίπτωση αυτή η μεταβολή ενθαλπίας Δl είναι πάντα θετική, όπως προκύπτει από την πράξη. Δεδομένου ότι η μεταβολή είναι ισοβαρής, αυτή η μεταβολή ενθαλπίας είναι το ποσό θερμότητας που απαιτείται ώστε να λειώσει το στερεό.

Αυτό το ποσό θερμότητας προσδίδεται από το περιβάλλον στο σύστημα και είναι θετικό, όπως θετική είναι και η θερμοκρασία T.

Για όλες σχεδόν τις ουσίες, η εμπειρία διδάσκει ότι κατά την τήξη ο όγκος αυξάνεται, δηλαδή η μεταβολή Δv είναι θετική. Επομένως, dp και dT θα έχουν το ίδιο πρόσημο. Αυτό φαίνεται και από την καμπύλη $\Gamma\Delta$ του διαγράμματος στη σελ. 118.

Για ορισμένες ουσίες κατά την τήξη ο όγκος μειώνεται, όπως για παράδειγμα το νερό όταν από πάγος γίνει νερό.

Σε αυτές τις περιπτώσεις η μεταβολή Δv είναι αρνητική και για να είναι αρνητικό το πηλίκο dp / dT , πρέπει dp και dT να έχουν αντίθετο πρόσημο. Αυτό φαίνεται από την καμπύλη $\Gamma\Delta'$ στο διάγραμμα στη σελ. 118.

Άρα κατά τη διάρκεια της τήξης, εάν η θερμοκρασία αυξάνεται, η πίεση ισορροπίας μειώνεται και αντιστρόφως.

Παράδειγμα 1.

Να υπολογισθεί η μεταβολή της θερμοκρασίας βρασμού του νερού σε 100°C σε αντίστοιχη αύξηση της πίεσης ίση με dp .

Λύση

Λύνοντας την εξίσωση Clapeyron ως προς dT , προκύπτει :

$$dT = T \cdot \left[\frac{(s - \sigma)}{r} \right],$$

όπου T είναι η θερμοκρασία κορεσμού και τα υπόλοιπα μεγέθη βρίσκονται από τους πίνακες κορεσμού με τη συγκεκριμένη θερμοκρασία :

$$T = (100 + 273)^{\circ} \text{K} = 373^{\circ} \text{K}, \quad s = 1,673 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kp}} \right), \quad \sigma = 0,0010435 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kp}} \right), \quad r = 539,1 \left(\frac{\text{kcal}}{\text{kp}} \right)$$

Και αντικαθιστώντας στην προηγούμενη σχέση, προκύπτει :

$$dT = \left(\frac{1}{427} \right) \cdot 373 \cdot \left[\frac{(1,673 - 0,0010435)}{539,1} \right] \cdot dp = 0,00271 \cdot dp (^{\circ} \text{K}) \quad (\text{στο Τεχνικό Σύστημα})$$

Η μεταβολή της θερμοκρασίας είναι θετική : η θερμοκρασία αυξάνεται επομένως κατά 0,00271 φορές την αύξηση της πίεσης. Για παράδειγμα, εάν η αύξηση της πίεσης είναι $\left(\frac{1}{100} \right) \text{ata}$, η θερμοκρασία αυξάνεται κατά $(0,27)^{\circ} \text{K}$.

Παράδειγμα 2.

Να υπολογισθεί η μεταβολή της θερμοκρασίας τήξης του νερού για μια αύξηση της πίεσης ίση με 2 φυσικές ατμόσφαιρες.

Λύση

Λύνοντας την εξίσωση Clapeyron για την περίπτωση αλλαγής φάσεως ως προς dT , προκύπτει :

$$dT = A \cdot T \cdot \frac{(\Delta v)_{\sigma.}}{(\Delta I)_{\sigma.}} \cdot dp$$

Τα δεδομένα που απαιτούνται είναι :

- ειδικός όγκος του νερού σε $0^{\circ}\text{C} = 0,001000200 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kp}} \right)$
- ειδικός όγκος του πάγου σε $0^{\circ}\text{C} = 0,001089799 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kp}} \right)$
- θερμότητα τήξεως του πάγου σε $0^{\circ}\text{C} = 79,6 \left(\frac{\text{kcal}}{\text{kp}} \right)$

Οπότε με αντικατάσταση, είναι :

$$dT = \left(\frac{1}{427} \right) \cdot 273 \cdot \left(\frac{0,001000200 - 0,001089799}{79,6} \right) \cdot dp = -0,00000072 \cdot dp (^{\circ}\text{K})$$

Η μεταβολή της θερμοκρασίας που συνεπάγεται τη μεταβολή της πίεσης είναι αρνητική : εάν η πίεση αυξηθεί, η θερμοκρασία μειώνεται.

Για 2 φυσικές ατμόσφαιρες δηλαδή $\left[(2 \cdot 10333) \left(\frac{\text{kp}}{\text{m}^2} \right) \right]$, η μεταβολή της θερμοκρασίας είναι :

$$-0,00000072 \cdot 2 \cdot 10333 = -0,0149 (^{\circ}\text{K}).$$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗ ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΗ ΓΙΑ ΤΟΝ ΑΤΜΟ

Εξετάζοντας στα παρακάτω δύο σχήματα την συμπίεση και την εκτόνωση του συστήματος, η θερμότητα της μη αντιστρεψιμότητας παραμένει στο σύστημα και στο τέλος της μεταβολής η εντροπία είναι μεγαλύτερη από την αρχική και αυτή η αύξηση είναι θετική.

A. Υπέρθερμος ατμός

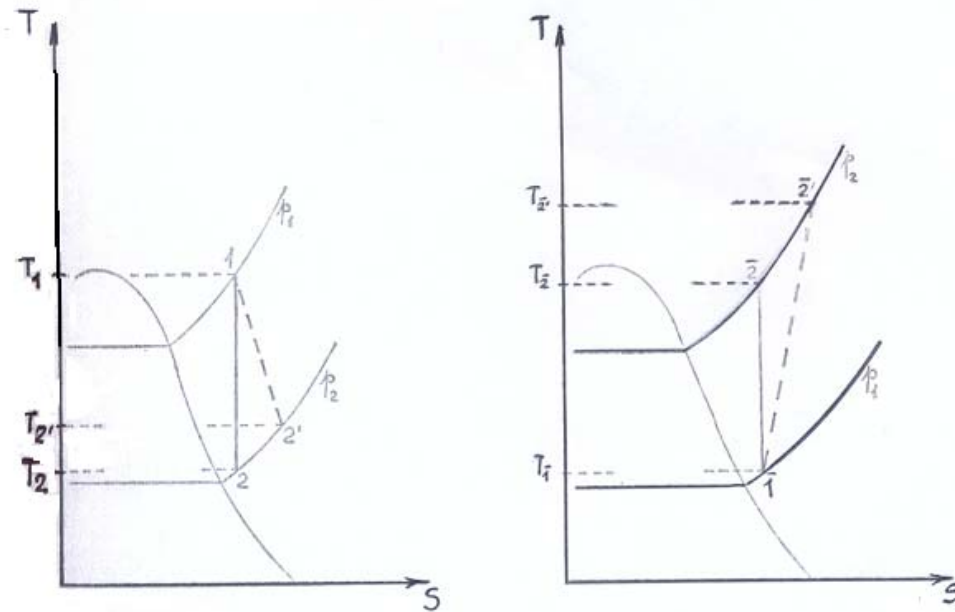
Στην περιοχή του υπέρθερμου ατμού, παρατηρείται στο τέλος της πραγματικής αδιαβατικής μεταβολής, μια θερμοκρασία $T_2' > T_2$ που αντιστοιχεί στην ισοεντροπική μεταβολή για τις ίδιες πιέσεις : αυτό και στη συμπίεση και στην εκτόνωση.

Ο λόγος είναι η παρουσία της θερμότητας της μη αντιστρεψιμότητας η οποία παραμένει στο ρευστό.

Η τελική ενθαλπία της πραγματικής αδιαβατικής είναι μεγαλύτερη από την ενθαλπία η οποία αντιστοιχεί στο τέλος της αντίστοιχης ισοεντροπικής.

Παρατηρείται μια διαφορά ενθαλπίας μικρότερη από την ισοεντροπική στην περίπτωση της εκτόνωσης και μια διαφορά ενθαλπίας μεγαλύτερη από την ισοεντροπική στην περίπτωση της συμπίεσης.

Ορίζεται λοιπόν, η ισοεντροπική απόδοση του συμπιεστή και του εκτονωτή



ΣΧΗΜΑ 103

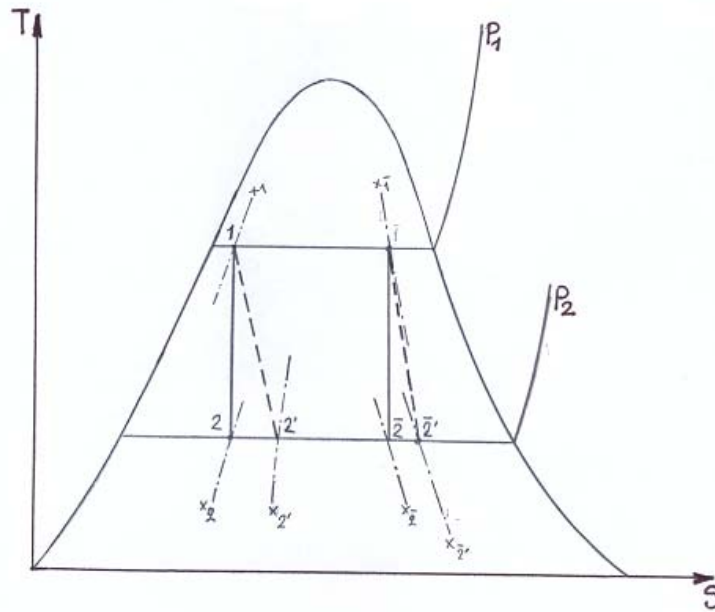
$$\eta_{\text{συμπίεση}} = \frac{(\Delta I)_{\text{ΙΔΑΝΙΚΗ}}}{(\Delta I)_{\text{ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗ}}} = \frac{I_2 - I_1}{I_2' - I_1} \quad \eta_{\text{εκτόνωση}} = \frac{(\Delta I)_{\text{ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗ}}}{(\Delta I)_{\text{ΙΔΑΝΙΚΗ}}} = \frac{I_1 - I_2'}{I_1 - I_2}$$

B. ΥΔΡΑΤΜΟΣ

1. Εξετάζεται πρώτα η περίπτωση όπου η αδιαβατική πραγματική μεταβολή, εκτόνωση και συμπίεση, ευρίσκεται καθ' ολοκληρία στην περιοχή του μίγματος.

Στο σχήμα παρατηρείται ότι :

α. εάν η **αδιαβατική ισοεντροπική εκτόνωση** ξεκινά από βαθμό ξηρότητας χ_1 χαμηλό, η τελική τιμή χ_2 είναι μεγαλύτερη από την χ_1 . Ενώ, εάν ο χ_1 έχει υψηλή αρχική τιμή, ο τελικός βαθμός ξηρότητας είναι μικρότερος του αρχικού δηλαδή $\chi_2 < \chi_1$.



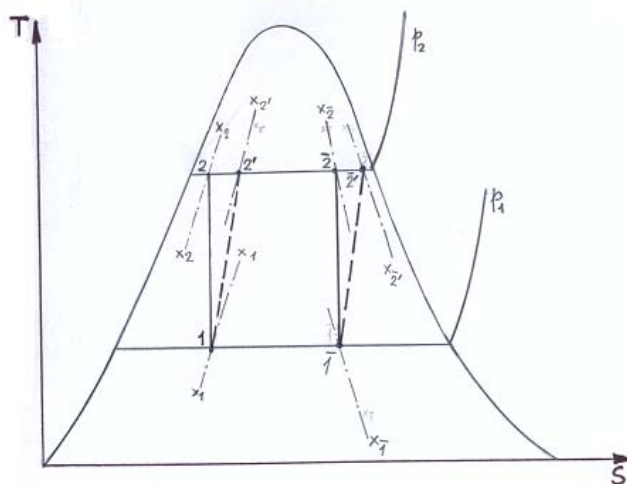
ΣΧΗΜΑ 104

Ο τελικός βαθμός ξηρότητας της πραγματικής αδιαβατικής εκτόνωσης, είναι πάντα μεγαλύτερος από τον τελικό βαθμό ξηρότητας της αντίστοιχης ισοεντροπικής.

Αυτό συμβαίνει, διότι η θερμότητα της μη αντιστρεψιμότητας που παραμένει στο ρευστό (εξωτερική εναλλαγή είναι μηδέν, λόγω αδιαβατικής) προκαλεί μερική ατμοποίηση του συστήματος.

Η τελική ενθαλπία θα είναι μεγαλύτερη από την τελική ενθαλπία της αντίστοιχης ισοεντροπικής.

β. εάν η ισοεντροπική συμπίεση ξεκινά από χαμηλές τιμές του βαθμού ξηρότητας χ_1 , στο τέλος της μεταβολής είναι $\chi_2 < \chi_1$, ενώ εάν ξεκινά με υψηλές τιμές του βαθμού ξηρότητας, ο τελικός βαθμός ξηρότητας είναι $\chi_2 > \chi_1$.



ΣΧΗΜΑ 105

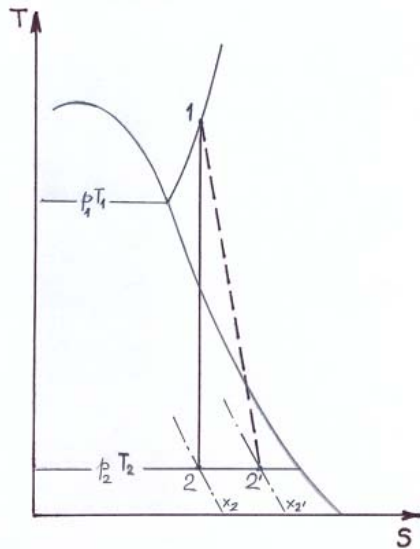
Ο τελικός βαθμός ξηρότητας της πραγματικής αδιαβατικής εκτόνωσης, είναι πάντα μεγαλύτερος από τον τελικό βαθμό ξηρότητας της αντίστοιχης ισοεντροπικής.

Η τελική ενθαλπία θα είναι μεγαλύτερη από την τελική της ισοεντροπικής.

2. Ενδιαφέρουσα περίπτωση στην πράξη, είναι όταν κατά την εκτόνωση ο ατμός ευρίσκεται αρχικά στην κατάσταση του υπέρθερμου, και στο τέλος της εκτόνωσης σε κατάσταση μίγματος (συνήθως στους αμοστροβίλους) με βαθμό ξηρότητας χ .

Το πρόβλημα είναι να προσδιορισθεί ο βαθμός ξηρότητας στο τέλος της πραγματικής εκτόνωσης.

Έστω p_1 η αρχική πίεση και p_2 η τελική πίεση. Γνωρίζοντας την αρχική κατάσταση (p_1 , T_1), από τους πίνακες ή / και τα διαγράμματα, υπολογίζεται η τιμή της εντροπίας S_1 .



ΣΧΗΜΑ 106

Εάν η εκτόνωση είναι αντιστρέψιμη (ιδανική μεταβολή, άρα και ισοεντροπική), τότε στην τελική κατάσταση 2 για την οποία είναι γνωστή η πίεση, ο βαθμός ξηρότητας μπορεί να διαβαστεί στο διάγραμμα εάν κάποια καμπύλη περνά από το συγκεκριμένο σημείο, ή εάν δεν περνά κάποια καμπύλη, υπολογίζεται παρατηρώντας ότι η μεταβολή 12 είναι σταθερής εντροπίας, οπότε :

$$S_1 = S_2 \quad \text{και} \quad S_1 = S_{\sigma_2} + \frac{r_2}{T_2} \cdot x,$$

όπου S_{σ_2} , r_2 , T_2 γνωστά διότι η πίεση p_2 είναι γνωστή

Εάν η εκτόνωση είναι πραγματική, παρ' ότι είναι γνωστή η τελική πίεση δεν μπορεί να προσδιοριστεί κατ' ευθείαν ο βαθμός ξηρότητας στο τέλος αυτής, δηλαδή ο χ_2 , διότι για το σημείο αυτό είναι δύο οι άγνωστοι : χ_2 και I_2' .

Απαιτείται να είναι γνωστός ο βαθμός απόδοσης της εκτόνωσης, οπότε :

$$\eta_{\text{εκτ.}} = \frac{I_1 - I_2'}{I_1 - I_2} \rightarrow I_2' = I_1 - \eta_{\text{εκτ.}} \cdot (I_1 - I_2)$$

$$\text{Και επίσης : } I_2' = I_{\sigma_2} + r_2 \cdot x_2' \rightarrow \boxed{x_2' = \frac{I_2' - I_{\sigma_2}}{r_2}}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

1^ο Παράδειγμα

Να υπολογισθούν, ο ειδικός όγκος, η ενθαλπία, η εντροπία, η εσωτερική ενέργεια μίγματος ατμού νερού, στις παρακάτω καταστάσεις :

$$a. \quad t_a = 125^{\circ}C \quad x_a = 0,82$$

$$\beta. \quad p_{\beta} = 145 \text{ata} \quad x_{\beta} = 0,15$$

Λύση

Τα ζητούμενα μεγέθη, δίδονται από τις παρακάτω σχέσεις :

$$\text{Ειδικός όγκος} \quad : \quad v_{\text{μγμ.}} = \sigma \cdot (1-x) + s \cdot x$$

$$\text{Ενθαλπία} \quad : \quad I_{\text{μγμ.}} = I_{\sigma} + r \cdot x$$

$$\text{Εντροπία} \quad : \quad S_{\text{μγμ.}} = S_{\sigma} + \left(\frac{r}{T} \right) \cdot x$$

$$\text{Εσωτερική ενέργεια} \quad : \quad U_{\text{μγμ.}} = I_{\text{μγμ.}} - p_{\text{μγμ.}} \cdot v_{\text{μγμ.}}$$

Άρα για την κάθε ζητούμενη περίπτωση, είναι :

α. Με δεδομένη την τιμή της θερμοκρασίας, από τον πίνακα 7 (είναι πίνακας με μονάδες Τεχνικού Συστήματος, ο υπολογισμός μπορεί να γίνει και από τον πίνακα 4 με μονάδες Διεθνούς Συστήματος δεδομένου ότι οι μονάδες της θερμοκρασίας είναι ίδιες), είναι :

$$\text{Ειδικός όγκος κεκορεσμένου υγρού} : \sigma = 0,0010650 \left(\frac{m^3}{kp} \right)$$

$$\text{Ειδικός όγκος κεκορεσμένου (ή ξηρού) ατμού} : s = 0,7703 \left(\frac{m^3}{kp} \right)$$

$$\text{Ενθαλπία κεκορεσμένου υγρού} : I_{\sigma} = 125,32 \left(\frac{kcal}{kp} \right)$$

$$\text{Εντροπία κεκορεσμένου υγρού} : S_{\sigma} = 0,3775 \left(\frac{kcal}{kp \cdot ^{\circ}K} \right)$$

$$\text{Πίεση κορεσμού} : p = 2,3666 \left(\frac{kp}{cm^2} \right)$$

$$\text{Θερμότητα (ενθαλπία) ατμοποίησης} : r = 522,6 \left(\frac{kcal}{kp} \right)$$

Οπότε εφαρμόζοντας τις παραπάνω σχέσεις, προκύπτουν :

$$\begin{aligned}v_{\mu\gamma\mu.} &= 0,0010650 \left(\frac{m^3}{kp} \right) \cdot (1 - 0,82) + 0,7703 \left(\frac{m^3}{kp} \right) \cdot 0,82 \cong 0,632 \left(\frac{m^3}{kp} \right) \\I_{\mu\gamma\mu.} &= 125,32 \left(\frac{kcal}{kp} \right) + 522,6 \left(\frac{kcal}{kp} \right) \cdot 0,82 = 553,852 \left(\frac{kcal}{kp} \right) \\S_{\mu\gamma\mu.} &= 0,3775 \left(\frac{kcal}{kp \cdot {}^\circ K} \right) + \frac{522,6 \left(\frac{kcal}{kp} \right)}{(125 + 273)({}^\circ K)} \cdot 0,82 = 1,690 \left(\frac{kcal}{kp \cdot {}^\circ K} \right) \\U_{\mu\gamma\mu.} &= 553,852 \left(\frac{kcal}{kp} \right) - 2,3666 \left(\frac{kp}{cm^2} \right) \cdot 10^4 \left(\frac{cm^2}{m^2} \right) \cdot 0,632 \left(\frac{m^3}{kp} \right) \cdot \frac{1}{427} \left(\frac{kcal}{kp \cdot m} \right) = \\&= 518,824 \left(\frac{kcal}{kp} \right)\end{aligned}$$

β. Με δεδομένη την τιμή της πίεσης $p_\beta = 145 \text{ ata}$ από τον πίνακα 7 (στην προκειμένη περίπτωση χρησιμοποιείται αυτός ο πίνακας, δεδομένου ότι η πίεση είναι σε μονάδες Τεχνικού Συστήματος) προκύπτουν οι ζητούμενες τιμές σαν μέσες τιμές του κάθε μεγέθους μεταξύ 140 ata και 150 ata :

Θερμοκρασία κορεσμού (αντίστοιχη στην δεδομένη πίεση κορεσμού) : $t = 337,85 \text{ }^\circ C$

Ειδικός όγκος κεκορεσμένου υγρού : $\sigma = 0,001625 \left(\frac{m^3}{kp} \right)$

Ειδικός όγκος κεκορεσμένου (ή ξηρού) ατμού : $s = 0,012 \left(\frac{m^3}{kp} \right)$

Ενθαλπία κεκορεσμένου υγρού : $I_\sigma = 377,20 \left(\frac{kcal}{kp} \right)$

Εντροπία κεκορεσμένου υγρού : $S_\sigma = 0,868 \left(\frac{kcal}{kp \cdot {}^\circ K} \right)$

Θερμότητα (ενθαλπία) ατμοποίησης : $r = 250,80 \left(\frac{kcal}{kp} \right)$

Οπότε εφαρμόζοντας τις παραπάνω σχέσεις, προκύπτουν :

$$\begin{aligned}v_{\mu\gamma\mu.} &= 0,001625 \left(\frac{m^3}{kp} \right) \cdot (1 - 0,15) + 0,0112 \left(\frac{m^3}{kp} \right) \cdot 0,15 \cong 0,003061 \left(\frac{m^3}{kp} \right) \\I_{\mu\gamma\mu.} &= 377,20 \left(\frac{kcal}{kp} \right) + 250,80 \left(\frac{kcal}{kp} \right) \cdot 0,15 = 414,82 \left(\frac{kcal}{kp} \right) \\S_{\mu\gamma\mu.} &= 0,868 \left(\frac{kcal}{kp \cdot {}^\circ K} \right) + \frac{250,80 \left(\frac{kcal}{kp} \right)}{(337,85 + 273)({}^\circ K)} \cdot 0,15 = 1,278 \left(\frac{kcal}{kp \cdot {}^\circ K} \right)\end{aligned}$$

$$U_{\mu\gamma\mu.} = 414,82 \left(\frac{kcal}{kp} \right) - 145 \left(\frac{kp}{cm^2} \right) \cdot 10^4 \left(\frac{cm^2}{m^2} \right) \cdot 0,003061 \left(\frac{m^3}{kp} \right) \cdot \frac{1}{427} \left(\frac{kcal}{kp \cdot m} \right) =$$

$$= 404,425 \left(\frac{kcal}{kp} \right)$$

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

- 1.** Στη σχέση της εσωτερικής ενέργειας $U = I - p \cdot v$ η ενθαλπία είναι σε $\left(\frac{kcal}{kp} \right)$ όπως και η εσωτερική ενέργεια. Ο όρος $(p \cdot v)$ όμως έχει μονάδες $\left(\frac{kp \cdot m}{kp} \right)$, οπότε για να υπάρχει ισότητα στις μονάδες, πρέπει αυτός ο όρος να πολλαπλασιαστεί με το θερμικό ισοδύναμο $A = \frac{1}{427} \left(\frac{kcal}{kp \cdot m} \right)$. Αυτό συμβαίνει στο Τεχνικό Σύστημα μονάδων.

Εάν το ίδιο παράδειγμα γίνει με μονάδες Διεθνούς Συστήματος, δηλαδή :

$$p_{\beta} = 145 \text{ bar} = 145 \cdot 10^5 \text{ (Pa)} = 145 \cdot 10^5 \left(\frac{Nt}{m^2} \right) \text{ και } x = 0,15, \text{ τότε από τον πίνακα}$$

-5- (με ενδιάμεσες πάλι τιμές μεταξύ 144 bar και 146 bar, προκύπτουν :

Θερμοκρασία κορεσμού (αντίστοιχη στην δεδομένη πίεση κορεσμού) :
 $t = 339,41 \text{ } ^\circ\text{C}$

$$\text{Ειδικός όγκος κεκορεσμένου υγρού : } \sigma = 0,0016335 \left(\frac{m^3}{kg} \right)$$

$$\text{Ειδικός όγκος κεκορεσμένου (ή ξηρού) ατμού : } s = 0,010895 \left(\frac{m^3}{kg} \right)$$

$$\text{Ενθαλπία κεκορεσμένου υγρού : } I_{\sigma} = 1590,55 \left(\frac{kJoule}{kg} \right)$$

$$\text{Εντροπία κεκορεσμένου υγρού : } S_{\sigma} = 3,654 \left(\frac{kJoule}{kg \cdot ^\circ K} \right)$$

$$\text{Θερμότητα (ενθαλπία) ατμοποίησης : } r = 1034,15 \left(\frac{kJoule}{kg} \right)$$

Οπότε εφαρμόζοντας τις παραπάνω σχέσεις, προκύπτουν για $x = 0,15$:

$$v_{\mu\gamma\mu.} = 0,0016335 \left(\frac{m^3}{kg} \right) \cdot (1 - 0,15) + 0,010895 \left(\frac{m^3}{kg} \right) \cdot 0,15 \cong 0,003023 \left(\frac{m^3}{kp} \right)$$

$$I_{\mu\gamma\mu.} = 1590,55 \left(\frac{kJoule}{kg} \right) + 1034,15 \left(\frac{kJoule}{kg} \right) \cdot 0,15 = 1745,673 \left(\frac{kJoule}{kg} \right)$$

$$S_{\mu\gamma\mu.} = 3,654 \left(\frac{\text{kJoule}}{\text{kg}} \cdot {}^\circ\text{K} \right) + \frac{1034,15 \left(\frac{\text{kJoule}}{\text{kg}} \cdot {}^\circ\text{K} \right)}{(339,41 + 273)({}^\circ\text{K})} \cdot 0,15 = 3,907 \left(\frac{\text{kJoule}}{\text{kg}} \cdot {}^\circ\text{K} \right)$$

$$\begin{aligned} U_{\mu\gamma\mu.} &= 1714,648 \left(\frac{\text{kJoule}}{\text{kg}} \right) - 145 \left(\frac{\text{Nt}}{\text{m}^2} \right) \cdot 10^5 \cdot 0,002745 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right) \cdot 10^{-3} \left(\frac{\text{kJoule}}{\text{Joule}} \right) = \\ &= 1674,846 \left(\frac{\text{kJoule}}{\text{kg}} \right) \end{aligned}$$

Στη σχέση της εσωτερικής ενέργειας, ο όρος $(p \cdot v)$ πολλαπλασιάζεται με (10^{-3}) ώστε οι μονάδες να γίνουν $\left(\frac{\text{kJoule}}{\text{kg}} \right)$.

2. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του παραδείγματος 1β με τα αποτελέσματα του παραδείγματος στην παρατήρηση -1-, παρατηρείται μια διαφορά στις τιμές όταν αυτές του παραδείγματος (1β) μετατραπούν από $\left(\frac{\text{kcal}}{\text{kp}} \right)$ σε $\left(\frac{\text{kJoule}}{\text{kg}} \right)$ πολλαπλασιάζοντας με $4,1868 \left(\frac{\text{kJoule}}{\text{kg}} \right)$.

Αυτό συμβαίνει διότι το παράδειγμα στην παρατήρηση -1- έγινε με τιμή της πίεσης $p_\beta = 145 \text{ bar}$ και όχι με τιμή πίεσης στο Διεθνές Σύστημα αντίστοιχη των $p_\beta = 145 \text{ ata}$.

Εάν γινόταν πρώτα η μετατροπή από ata σε bar τότε θα έπρεπε η πίεση να είναι :

$$145 \text{ ata} \cdot 0,981 \left(\frac{\text{bar}}{\text{ata}} \right) = 142,245 \text{ bar}, \text{ δεδομένου ότι :}$$

$$1 \text{ bar} = 1,02 \text{ ata} \text{ ή } 1 \text{ ata} = 0,981 \text{ bar}.$$

Εάν για $p = 142,245 \text{ bar}$ από τον πίνακα -5- υπολογισθεί για παράδειγμα η ενθαλπία κεκορεσμένου υγρού, είναι (με γραμμική παρεμβολή μεταξύ 142 bar και 144 bar) :

$$I = 1578,7 + \frac{1586,6 - 1578,7}{144 - 142} \cdot (142,245 - 142) = 1579,667 \left(\frac{\text{kJoule}}{\text{kg}} \right), \text{ που κατ' ουσίαν}$$

είναι :

$$(I_\sigma)_{p=145 \text{ ata}} \cdot 4,1868 = 377,2 \left(\frac{\text{kcal}}{\text{kp}} \right) \cdot 4,1868 = 1579,261 \left(\frac{\text{kJoule}}{\text{kg}} \right), \text{ αμελητέα δηλαδή}$$

διαφορά με την τιμή της ενθαλπίας $I = 1579,667 \left(\frac{\text{kJoule}}{\text{kg}} \right)$ που υπολογίσθηκε παραπάνω.

2^ο Παράδειγμα

Σε κύλινδρο με έμβολο, περιέχονται 2,0 kg μίγματος ατμού νερού σε $t = 195^{\circ}C$ και $x = 0,30$. Μετακινώντας το έμβολο, το σύστημα στην ίδια θερμοκρασία μετατρέπεται σε μίγμα $x = 0,90$. Να υπολογισθεί η μεταβολή του όγκου του κυλίνδρου, το ποσό θερμότητας και το έργο κατά τη μεταβολή αυτή.

Λύση

Η μεταβολή 12 παριστάνεται στο διάγραμμα (T-S) επί της οριζόντιας $t = 195^{\circ}C$ μέσα στην περιοχή του μίγματος.

Για να παρασταθεί στο διάγραμμα (I-S) (διάγραμμα Mollier), ευρίσκεται η $t = 195^{\circ}C$ (στην αντίστοιχη πίεση $p = 13,989$ bar που είναι η πίεση κορεσμού για τη δεδομένη θερμοκρασία και ευρίσκεται από τον πίνακα -4-).

$$\text{Γεωμετρικός όγκος κυλίνδρου : } V = M \cdot v = M \cdot [\sigma \cdot (1-x) + s \cdot x]$$

$$\text{Αρχική κατάσταση : } V_1 = M \cdot v_1 = M \cdot [\sigma \cdot (1-x_1) + s \cdot x_1]$$

$$\text{Τελική κατάσταση : } V_2 = M \cdot v_2 = M \cdot [\sigma \cdot (1-x_2) + s \cdot x_2]$$

Οι ειδικοί όγκοι σ και s είναι αυτοί του κεκορεσμένου υγρού και κεκορεσμένου ατμού αντίστοιχα, που είναι οι ίδιοι για αρχική και τελική κατάσταση δεδομένου ότι η μεταβολή 12 γίνεται υπό συνθήκες κορεσμού, συνθήκες που είναι οι ίδιες για όλα τα σημεία της ΚΛ άρα και για τα σημεία 1 και 2.

Είναι :

$$\begin{aligned} \Delta V &= V_2 - V_1 = M \cdot (v_2 - v_1) = \\ &= M \cdot \{ [\sigma \cdot (1-x_2) + s \cdot x_2] - [\sigma \cdot (1-x_1) + s \cdot x_1] \} \end{aligned}$$

$$\text{Και μετά τις πράξεις μέσα στην παράθεση, προκύπτει : } \Delta V = M \cdot (s - \sigma) \cdot (x_2 - x_1)$$

Από τον **πίνακα -4-** και για $t = 195^{\circ}C$ είναι :

$$\sigma = 0,0011489 \left(\frac{m^3}{kg} \right), \quad s = 0,1409 \left(\frac{m^3}{kg} \right), \text{ οπότε η μεταβολή του όγκου είναι :}$$

$$\Delta V = 2(kg) \cdot (0,1409 - 0,0011489) \left(\frac{m^3}{kg} \right) \cdot (0,90 - 0,30) = 0,1677(m^3).$$

Το έργο είναι (έργο όγκου) : $L_{1,2} = M \cdot p \cdot (v_2 - v_1)$, όπου :

$$v_1 = [\sigma \cdot (1-x_1) + s \cdot x_1] = 0,0011489 \cdot (1-0,30) + 0,1409 \cdot 0,30 = 0,043 \left(\frac{m^3}{kg} \right)$$

$$v_2 = [\sigma \cdot (1 - x_2) + s \cdot x_2] = 0,0011489 \cdot (1 - 0,90) + 0,1409 \cdot 0,90 = 0,127 \left(\frac{m^3}{kg} \right), \text{ άρα :}$$

$$L_{1,2} = 2(kg) \cdot 13,989 \cdot 10^5 \left(\frac{Nt}{m^2} \right) \cdot (0,127 - 0,043) \left(\frac{m^3}{kg} \right) = 235015,2(Joule) = 235,015(kJoule)$$

Το ποσό θερμότητας είναι η αντιστοιχη μεταβολή ενθαλπίας, δεδομένου ότι η μεταβολή γίνεται υπό σταθερή πίεση και από το 1^ο Θερμοδυναμικό αξίωμα είναι :

$$dQ = dI - v \cdot dp = dI \text{ επειδή για } p = \text{σταθ.} \Rightarrow dp = 0, \text{ άρα } Q_{1,2} = I_2 - I_1, \text{ όπου :}$$

$$I_1 = I_\sigma + r \cdot x_1, \quad I_2 = I_\sigma + r \cdot x_2, \text{ οπότε : } Q_{1,2} = (I_\sigma + r \cdot x_1) - (I_\sigma + r \cdot x_2) = r \cdot (x_2 - x_1)$$

Από τον **πίνακα -4-** για $t = 195^\circ C$ προκύπτει $r = 1960 \left(\frac{kJoule}{kg} \right)$ και :

$Q_{1,2} = 1960 \left(\frac{kJoule}{kg} \right) \cdot (0,90 - 0,30) = 1176 \left(\frac{kJoule}{kg} \right)$ και για όλη την ποσότητα του συστήματος είναι :

$$Q_{1,2} = 2(kg) \cdot 1176 \left(\frac{kJoule}{kg} \right) = 2352(kJoule)$$

Το ίδιο αποτέλεσμα προκύπτει, εάν υπολογιστούν ξεχωριστά οι ενθαλπίες I_1 και I_2 :

Από **ΠΙΝΑΚΑ 4**, για $t = 195^\circ C$ είναι : $I_\sigma = 829,9 \left(\frac{kJoule}{kg} \right)$, οπότε :

$$I_1 = 829,9 \left(\frac{kJoule}{kg} \right) + 1960 \left(\frac{kJoule}{kg} \right) \cdot 0,30 = 1417,9 \left(\frac{kJoule}{kg} \right)$$

$$I_2 = 829,9 \left(\frac{kJoule}{kg} \right) + 1960 \left(\frac{kJoule}{kg} \right) \cdot 0,90 = 2593,9 \left(\frac{kJoule}{kg} \right)$$

Οπότε το ποσό θερμότητας είναι :

$$Q_{1,2} = 2(kg) \cdot (2593,9 - 1417,9) \left(\frac{kJoule}{kg} \right) = 2352 \left(\frac{kJoule}{kg} \right)$$

Παράδειγμα 3

2 kp νερού ευρίσκονται αρχικά σε $t_1 = 15^{\circ}\text{C}$ $p_1 = 60$ ata. Ενεργώντας υπό σταθερή πίεση το σύστημα φθάνει διαδοχικά στις παρακάτω καταστάσεις :

Κατάσταση Β : κεκορεσμένο υγρό σε $p = 60$ ata

Κατάσταση Γ : μίγμα με βαθμό ξηρότητας $x_{\Gamma} = 0,87$

Κατάσταση Δ : ξηρός κεκορεσμένος ατμός σε $p = 60$ ata

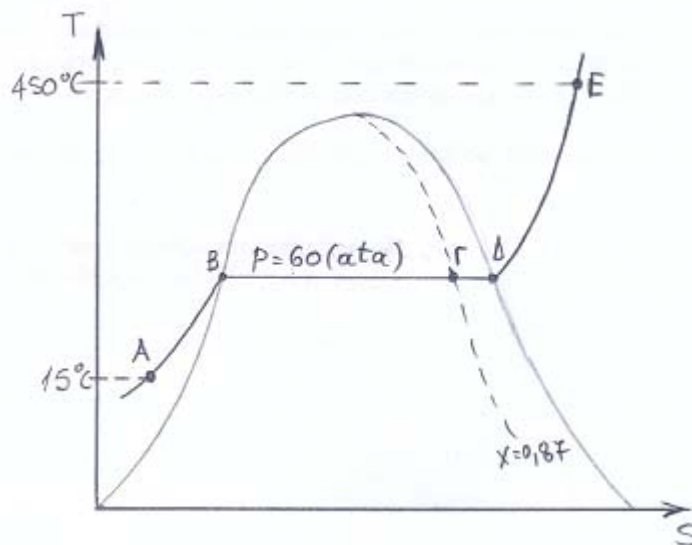
Κατάσταση Ε : υπέρθερμος ατμός σε $p = 60$ ata και $t_E = 450^{\circ}$

Να υπολογισθούν οι τιμές των καταστατικών μεγεθών (v , I , S , U) στις παραπάνω καταστάσεις, καθώς και τα ποσά θερμότητας και έργο των ενδιάμεσων καταστάσεων και της συνολικής μεταβολής ΑΕ.

Λύση

Επειδή η πίεση είναι σε μονάδες Τεχνικού συστήματος χρησιμοποιούνται οι αντίστοιχοι πίνακες του Τεχνικού συστήματος (στο τέλος της λύσης θα γίνουν οι αντίστοιχοι υπολογισμοί σε μονάδες Διεθνούς συστήματος).

Οι περιγραφόμενες καταστάσεις παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα (T-S) :



ΣΧΗΜΑ 107

Κατάσταση Α : από τα δεδομένα καταστατικά μεγέθη, προκύπτει ότι το σύστημα δεν ευρίσκεται σε κατάσταση κορεσμού, διότι στην πίεση $p_1 = 60$ ata η θερμοκρασία κορεσμού δεν είναι οι 15°C (από τον πίνακα -6- για σύστημα σε κατάσταση κορεσμού, η θερμοκρασία κορεσμού είναι $274,3^{\circ}\text{C}$), οπότε από τον πίνακα XI (υγρό – υπέρθερμος ατμός) με δεδομένα την πίεση και τη θερμοκρασία της συγκεκριμένης κατάστασης είναι :

$$v_A = 0,99924 \left(\frac{\text{lt}}{\text{kp}} \right) = 0,00099924 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kp}} \right)$$

$$I_A = 16,34 \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{kp}} \right)$$

$$S_A = 0,0522 \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{kp}} \cdot {}^\circ\text{K} \right)$$

$$\begin{aligned} U_A &= I_A - A \cdot p \cdot v_A = 16,34 \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{kp}} \right) - \frac{1}{427} \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{kp}\cdot\text{m}} \right) \cdot 60 \cdot 10^4 \left(\frac{\text{kp}}{\text{m}^2} \right) \cdot 0,00099924 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kp}} \right) \\ &= 14,936 \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{kp}} \right) \end{aligned}$$

Οι συνολικές ποσότητες των καταστατικών μεγεθών για 2 kp συστήματος είναι :

$$V_A = 2 \cdot 0,00099924 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kp}} \right) = 0,002 (\text{m}^3)$$

$$I_A = 2 \cdot 16,34 \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{kp}} \right) = 32,68 (\text{Kcal})$$

$$S_A = 0,0522 \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{kp}} \cdot {}^\circ\text{K} \right)$$

$$U_A = 2 \cdot 14,936 \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{kp}} \right) = 29,872 (\text{Kcal})$$

Κατάσταση Β : στην περίπτωση αυτή το σύστημα είναι σε κεκορεσμένη κατάσταση, οπότε από τον αντίστοιχο πίνακα Χ (καταστατικά μεγέθη κεκορεσμένου συστήματος) με δεδομένη την πίεση $p = 60 \text{ ata}$, είναι :

$$v_B = \sigma_B = 0,001315 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kp}} \right)$$

$$I_B = 288,4 \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{kp}} \right)$$

$$S_B = 0,720 \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{kp}} \cdot {}^\circ\text{K} \right)$$

$$\begin{aligned} U_B &= I_B - A \cdot p \cdot \sigma_B = 288,4 \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{kp}} \right) - \frac{1}{427} \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{kp}\cdot\text{m}} \right) \cdot 60 \cdot 10^4 \left(\frac{\text{kp}}{\text{m}^2} \right) \cdot 0,001315 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kp}} \right) \\ &= 286,552 \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{kp}} \right) \end{aligned}$$

$$V_B = 2 \cdot 0,001315 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kp}} \right) = 0,00263 (\text{m}^3)$$

$$I_B = 2 \cdot 288,4 \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{kp}} \right) = 576,80 (\text{Kcal})$$

$$S_B = 2 \cdot 0,720 \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{kp}} \cdot {}^\circ\text{K} \right) = 1,440 \left(\frac{\text{Kcal}}{{}^\circ\text{K}} \right)$$

$$U_B = 2 \cdot 286,552 \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{kp}} \right) = 573,104 \left(\text{Kcal} \right)$$

Κατάσταση Γ

Το σύστημα είναι μίγμα με βαθμό ξηρότητας $x = 0,87$

Οι σχέσεις υπολογισμού των καταστατικών μεγεθών στην προκειμένη περίπτωση, είναι :

$$v_\Gamma = \sigma_B \cdot (1 - x_\Gamma) + s_B \cdot x_\Gamma = 0,001315 \cdot (1 - 0,87) + 0,031 \cdot 0,87 = 0,02897 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kp}} \right)$$

$$I_\Gamma = I_B + r \cdot x_\Gamma = 288,4 + 376,1 \cdot 0,87 = 615,607 \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{kp}} \right)$$

$$S_\Gamma = S_B + \left(\frac{r}{T} \right) \cdot x_\Gamma = 0,72 + \left(\frac{376,1}{274,3 + 273} \right) \cdot 0,87 = 1,317 \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{kp} \cdot {}^\circ\text{K}} \right)$$

$$U_\Gamma = I_\Gamma - A \cdot p \cdot v_\Gamma = 615,607 - \frac{1}{427} \cdot 60 \cdot 10^4 \cdot 0,02897 = 574,9 \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{kp}} \right)$$