

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.

### ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ

Το ιδανικό (τέλειο) αέριο είναι ένα εργαζόμενο μέσο το οποίο έχει ορισμένα χαρακτηριστικά (ιδιότητες) τα οποία παριστάνονται με απλές αλγεβρικές εξισώσεις, οι οποίες αποτελούν τους Νόμους των Ιδανικών Αερίων.

Ειδικότερα, ένα ιδανικό αέριο έχει τα εξής χαρακτηριστικά :

- τα μόριά του συμπεριφέρονται σαν τελειώς ελαστικά υλικά σημεία με αμελητέες διαστάσεις, και κινούνται άτακτα στο χώρο προς όλες τις κατευθύνσεις σαν υλικές σφαίρες (κίνηση Brown)
- μεταξύ των μορίων δεν ασκείται καμμία δράση, εκτός μόνο κατά τη διάρκεια των μεταξύ των κρούσεων, δηλαδή τα μόρια κινούνται με ισοταχή κίνηση μεταξύ διαδοχικών κρούσεων
- οι κρούσεις μεταξύ των μορίων θεωρούνται ότι είναι ελαστικές, διότι σε αντίθετη περίπτωση η απώλεια ενέργειας κατά την κρούση θα είχε ως συνέπεια την ψύξη του αερίου
- ο συνολικός όγκος των μορίων είναι αμελητέος σε σχέση με τον όγκο που τα μόρια του αερίου καταλαμβάνουν

Το Ιδανικό αέριο είναι ένα εξιδανικευμένο μοντέλο που **ισχύει για πολύ χαμηλές πιέσεις και υψηλές θερμοκρασίες**, οπότε τα μόρια του αερίου είναι πολύ απομακρυσμένα μεταξύ τους, κινούνται πολύ γρήγορα και η συμπεριφορά ενός μορίου ιδανικού αερίου δεν επηρεάζεται από την παρουσία άλλων μορίων, μια κατάσταση που συμβαίνει σε χαμηλές πυκνότητες.

Αυτές οι τιμές , δηλαδή χαμηλή πίεση και υψηλή θερμοκρασία, θεωρούνται τέτοιες **συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες τιμές πίεσης και θερμοκρασίας του κρίσιμου σημείου.**

Ως κρίσιμο σημείο ορίζεται εκείνο το σημείο όπου οι ιδιότητες του κορεσμένου υγρού και του κορεσμένου ατμού είναι οι ίδιες. Όταν οι πιέσεις έχουν μεγαλύτερες τιμές από τις κρίσιμες, δεν υπάρχει ευδιάκριτη διαδικασία αλλαγής φάσης και στις πιέσεις αυτές ο ειδικός όγκος της ουσίας αυξάνεται συνεχώς και σε κάθε χρονική στιγμή υπάρχει μόνο μια φάση η τελική κατάσταση της οποίας είναι ο ατμός χωρίς ωστόσο να είναι σαφές πότε έγινε αυτή η αλλαγή. Πάνω από την κρίσιμη κατάσταση δεν υπάρχει γραμμή η οποία να διαχωρίζει το συμπιεσμένο υγρό από τον υπέρθερμο ατμό.

**Για παράδειγμα, αέρας σε πίεση 200 kPa (2 bar ) και θερμοκρασία 300 K μπορεί να θεωρηθεί ως ιδανικό αέριο, δεδομένου ότι οι αντίστοιχες κρίσιμες τιμές το αζώτου που είναι το βασικό συστατικό του αέρα είναι :  $T_{κρ\sigma.} = -147(^{\circ}C)$ ,  $p_{κρ\sigma.} = 3390 \text{ kPa} (= 33,90 \text{ bar})$**

**NOMOI ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ****Νόμος Boyle - Marriotte**

Ο Robert Boyle το 1660 ανέπτυξε ένα από τα πρώτα ποσοτικά πειράματα σχετικά με τη συμπεριφορά των αερίων.

Διαπίστωσε ότι, εάν η θερμοκρασία μιας ορισμένης ποσότητας μάζας αερίου διατηρείται σταθερή ενώ ο όγκος του μεταβάλλεται μέσα σε εκτεταμένα πλαίσια, τότε και η πίεση που το αέριο ασκεί μεταβάλλεται αλλά με τρόπο που το γινόμενο του όγκου επί την πίεση να παραμένει περίπου σταθερό.

Δηλαδή :  $p \times V = \text{σταθερό}$  ( με σταθερή θερμοκρασία για συγκεκριμένη μάζα αερίου)

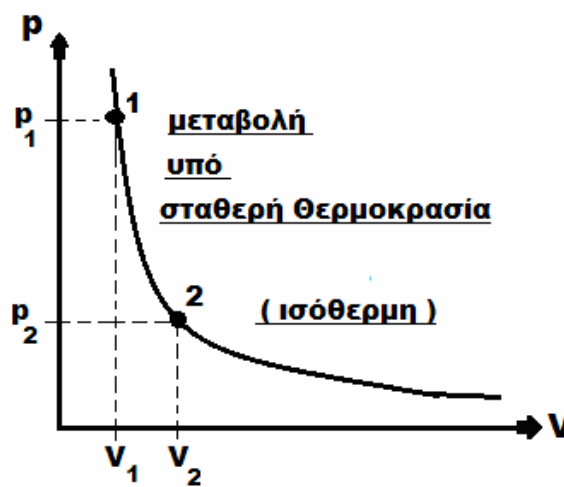
Η σχέση αυτή αποτελεί το *Νόμο του Boyle*, όπου  $p$  = είναι η απόλυτη πίεση.

Για δυο διαφορετικές καταστάσεις 1 και 2 του αερίου στην ίδια θερμοκρασία, είναι :

$$p_1 \times V_1 = p_2 \times V_2$$

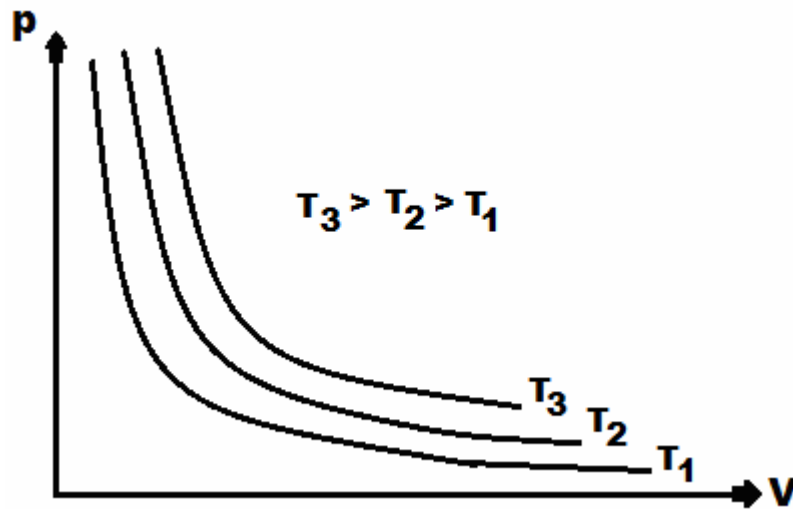
Το γινόμενο  $p \times V$ , περίπου σταθερό σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, μεταβάλλεται πολύ με την πίεση, δηλαδή ο όγκος του αερίου είναι αντιστρόφως ανάλογος προς την πίεση,

δηλαδή όσο αυξάνεται η πίεση μειώνεται ο όγκος



ΣΧΗΜΑ 33

Η σχέση μεταξύ  $p$  και  $V$  ενός ιδανικού αερίου σε σταθερή θερμοκρασία παρουσιάζεται στο επόμενο διάγραμμα (ΣΧΗΜΑ 33 α) στο οποίο στους άξονες είναι η ΠΙΕΣΗ και ο ΟΓΚΟΣ :

ΣΧΗΜΑ 33 α

Προκύπτουν καμπύλες σταθερής θερμοκρασίας, μορφής ισοσκελούς υπερβολής που καταλήγουν ασύμπτωτα στους άξονες πίεσης και όγκου.

Οι καμπύλες αυτές είναι ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ, κάθε μία αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και για κάθε επόμενη τιμή της θερμοκρασίας η καμπύλη μετατίθεται προς τα δεξιά του διαγράμματος (η κορυφή της καμπύλης απομακρύνεται από την αρχή των αξόνων).

*Τα πραγματικά αέρια σε χαμηλή πίεση συμπεριφέρονται με ικανοποιητική προσέγγιση σαν ιδανικά αέρια.*

Το γινόμενο  $p \times V \equiv C$  = σταθερά σε κάθε θερμοκρασία και αυτή η σταθερά αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Σημειώνεται ότι μιλώντας για την πίεση ή τη θερμοκρασία ενός αερίου (ή οποιουδήποτε άλλου σώματος) είναι απαραίτητο όλα τα σημεία του να βρίσκονται στην ίδια πίεση ή θερμοκρασία.

Ένα **αέριο** είναι **σε ισορροπία**, όταν κάθε σημείο του έχει την ίδια πίεση και την ίδια θερμοκρασία.

Για παράδειγμα, εάν μέσα σε ένα δοχείο περιέχεται αέριο και υπάρχει ένα τοίχωμα επί του οποίου κατευθύνεται μια φλόγα, το αέριο δεν βρίσκεται σε ισορροπία και δεν έχει νόημα να γίνεται αναφορά στη θερμοκρασία του αερίου, παρά μόνον όταν μετά από αρκετό χρονικό διάστημα κάθε σημείο του να έχει την ίδια θερμοκρασία, η οποία τότε θα είναι η θερμοκρασία του αερίου.

Είναι προφανές ότι το αέριο εκτελεί έργο κατά μια ισόθερμη εκτόνωση, ενώ κατά μια συμπίεση εκτελείται έργο στο αέριο.

Μπορεί να υπολογισθεί το έργο από τη σχέση :

$$L = \int_1^2 p dV$$

και με χρήση του Νόμου του Boyle στη μορφή

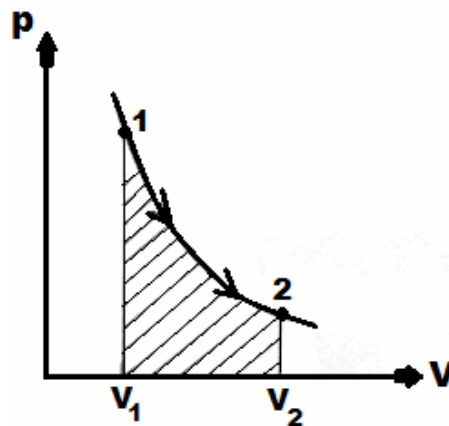
$$p \times V = p_1 \times V_1 = p_2 \times V_2 = C \quad \text{και επειδή} \quad p = \frac{C}{V} \quad \text{προκύπτει:} \quad L = \int_1^2 C \frac{dV}{V} = C \times \ln \frac{V_2}{V_1}$$

και επειδή η σταθερά  $C$  είναι ίση με το γινόμενο ( $pV$ ) σταθερό σε όλα τα στάδια της μεταβολής, μπορεί να γραφεί :

$$L = p_1 \times V_1 \times \ln \frac{V_2}{V_1} = p_2 \times V_2 \times \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{και επειδή} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2} \quad \text{προκύπτει:}$$

$$L = p_1 \times V_1 \times \ln \frac{p_1}{p_2} = p_2 \times V_2 \times \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Γραφικά το έργο παριστάνεται από το διαγραμμισμένο εμβαδόν κάτω από την καμπύλη της ισόθερμης, όπως παρουσιάζεται στο επόμενο σχήμα :



ΣΧΗΜΑ 34

**Εάν η μεταβολή είναι εκτόνωση** (ο τελικός όγκος είναι μεγαλύτερος), όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, είναι  $\frac{V_2}{V_1} > 1$ , ο λογάριθμος είναι θετικός, οπότε το έργο  $L$  είναι θετικό.

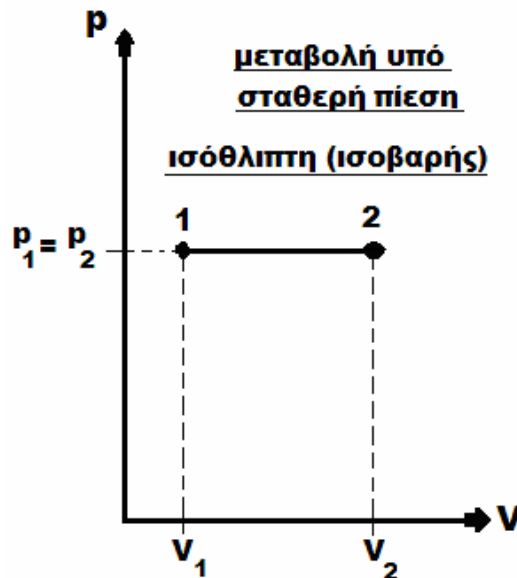
**Εάν η μεταβολή είναι συμπίεση** (ο τελικός όγκος είναι μικρότερος) τότε ο λόγος των όγκων  $\frac{V_2}{V_1} < 1$ , άρα ο λογάριθμος είναι αρνητικός, οπότε το έργο είναι αρνητικό.

**Νόμος Gay - Lussac** ( *Jacques A.C. Charles* )

Όταν μια ορισμένη μάζα αερίου υφίσταται μια **μεταβολή** κατά τη διάρκεια της οποίας η **πίεση παραμένει σταθερή**, τότε η σχέση μεταξύ όγκου και απόλυτης θερμοκρασίας του αερίου εκφράζεται από την εξίσωση :

$$\frac{V}{T} = \text{σταθερό} , \text{ όπου } p = \text{σταθερή}$$

Δηλαδή ο όγκος του αερίου είναι αντιστρόφως ανάλογος της απόλυτης θερμοκρασίας, παριστάνεται στο παρακάτω διάγραμμα :

**ΣΧΗΜΑ 35**

και η καμπύλη αυτή παριστάνει μια **ΙΣΟΘΛΙΠΤΗ (ισοβαρής) ΜΕΤΑΒΟΛΗ**

Η πρώτη ακριβής διατύπωση του νόμου που συνδέει τις μεταβολές του όγκου ενός αερίου με τις μεταβολές της θερμοκρασίας του , δημοσιεύθηκε από τον Joseph Louis Gay - Lussac το 1802.

Μελέτες στο θέμα αυτό είχαν γίνει από πολλούς ερευνητές μεταξύ των οποίων ο Jacques A.C. Charles, το όνομα του οποίου συχνά συνοδεύει το όνομα του Gay - Lussac όταν γίνεται αναφορά στο νόμο αυτό.

Ο **Gay - Lussac** μέτρησε το **συντελεστή κυβικής διαστολής** για διαφορετικά αέρια, και πρώτος όρισε ότι όταν πραγματοποιούνται τέτοιες μετρήσεις στα αέρια, η πίεση πρέπει να διατηρείται σταθερή, διαφορετικά οι μεταβολές του όγκου που οφείλονται στις μεταβολές της πίεσης δεν επιτρέπουν να φαίνονται οι μεταβολές που οφείλονται στη θερμοκρασία.

Η ποσότητα που μετρήθηκε ονομάζεται **συντελεστής κυβικής διαστολής με σταθερή πίεση**.

Τα πειραματικά αποτελέσματα μπορούν να εκφραστούν με την παρακάτω εξίσωση :

$$V = V_0 \times [1 + \beta \times (t - t_0)] ,$$

όπου  $V_0$  είναι ο όγκος σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία αναφοράς  $t_0$  , και  $V$  είναι ο όγκος στη θερμοκρασία  $t$ .

Ο **συντελεστής  $\beta$**  είναι ο *συντελεστής κυβικής διαστολής με σταθερή πίεση*. Η τιμή του εξαρτάται από την κλίμακα που χρησιμοποιείται για τις θερμοκρασίες και από τη θερμοκρασία αναφοράς.

Συνήθως λαμβάνεται σαν θερμοκρασία αναφοράς  $0^{\circ}\text{C}$ , οπότε η προηγούμενη σχέση γράφεται :

$V = V_0 \times (1 + \beta_0 \times t)$ , ο συμβολισμός  **$\beta_0$**  σημαίνει ότι η θερμοκρασία αναφοράς είναι σε  $0^{\circ}\text{C}$ .

Η **πρώτη σημαντική παρατήρηση** είναι ότι ο όγκος είναι μια γραμμική συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Η **δεύτερη σημαντική παρατήρηση** είναι ότι ο συντελεστής διαστολής  **$\beta_0$**  έχει, με πολύ καλή προσέγγιση, ίδια τιμή για όλα τα αέρια. (ενώ αντιθέτως ο συντελεστής αυτός στα υγρά, αλλά και στα στερεά όπου παρουσιάζει σημαντικές διαφορές για διαφορετικά υλικά).

Πραγματοποιώντας διάφορες μετρήσεις σε διαφορετικές πιέσεις για το  $\beta_0$ , διαπιστώνεται ότι οι τιμές του  $\beta_0$  για διαφορετικά αέρια συμφωνούν περισσότερο μεταξύ τους όσο πιο χαμηλή είναι η επικρατούσα, στις μετρήσεις, πίεση. Μια σειρά τέτοιων μετρήσεων σε πίεση μηδέν δίνει την ακόλουθη τιμή κοινή για όλα τα αέρια :

$\beta_0 = 0,003664$  ανά βαθμό Κελσίου (*grad*)

Οπότε συμπληρώνεται ο ορισμός του ιδανικού αερίου ορίζοντας ότι αυτό, εκτός της συμμόρφωσης στο Νόμο Boyle σε όλες τις πιέσεις, ακολουθεί το Νόμο Gay – Lussac με  $\beta_0 = 0,003664$  σε βαθμό Κελσίου.

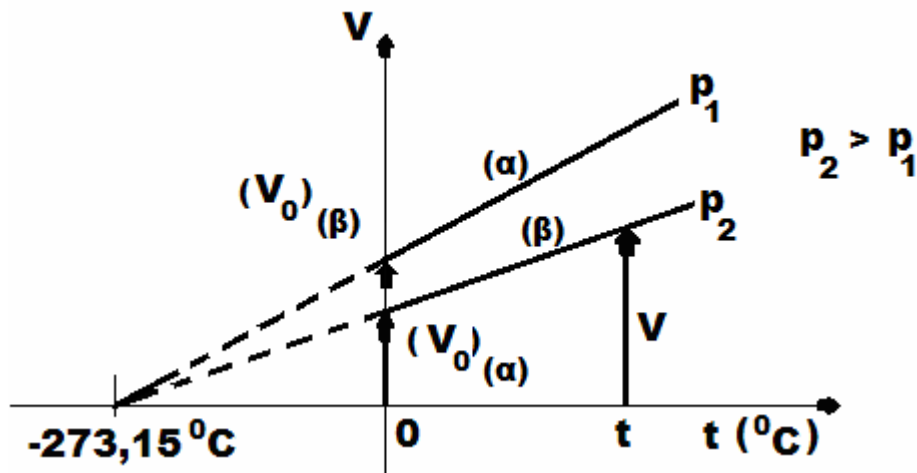
Ο αριθμός 0,003664 προσεγγίζει πολύ τον όρο  $1 / 273,15$  και σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, μπορεί να ειπωθεί :

*Ο όγκος μιας δεδομένης μάζας οποιουδήποτε αερίου που διατηρείται σε σταθερή πίεση, αυξάνεται κατά  $\frac{1}{273,15}$  του όγκου του σε  $0^{\circ}\text{C}$ , για αύξηση της θερμοκρασίας του κατά  $1^{\circ}\text{C}$ .*

Είναι :

$$V = V_0 \times \left( 1 + \frac{1}{273,15} \times t \right) = V_0 + \frac{1}{273,15} \times t$$

Η γραμμική εξάρτηση του όγκου από τη θερμοκρασία παριστάνεται στο σχήμα **35 α**, όπου για  $p = p_1$  προκύπτει (από την παραπάνω σχέση) η ευθεία (α) και

ΣΧΗΜΑ 35 α

Η προέκταση της ευθείας τέμνει τον άξονα του όγκου στην τιμή  $V_0$  και τον άξονα της θερμοκρασίας στο σημείο  $-273,15^{\circ}\text{C}$ .

Για επόμενη πίεση  $p_2 > p_1$ , προκύπτει μια ανάλογη ευθεία (β) η οποία στον άξονα της θερμοκρασίας περνά από το σημείο  $-273,15$  και θα έχει μικρότερη κλίση από την ευθεία (α).

Η κλίση κάθε ευθείας του διαγράμματος είναι  $\left(\frac{V_0}{273,15}\right)$  και δεδομένου ότι όταν αυξάνεται η πίεση μειώνεται ο όγκος, τότε ελαττώνεται και η κλίση, δηλαδή οι τεταγμένες  $V_0$  και οι κλίσεις των αντίστοιχων ευθειών είναι διαφορετικές για διαφορετικά αέρια, διαφορετικές ποσότητες (μάζες) και πιέσεις για κάθε ισοβαρή μεταβολή.

Το σημείο από το οποίο περνούν οι ευθείες, δηλαδή το σημείο  $-273,15$  είναι μια θερμοκρασία η οποία είναι ένα φυσικό όριο επειδή χαμηλότερη τιμές δεν είναι δυνατό να υπάρχει αφού τότε θα προέκυπτε αρνητικά τιμή για τον όγκο που ασφαλώς δεν έχει φυσική σημασία.

Η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται απόλυτο μηδέν και είναι το "μηδέν" σε μια κλίμακα θερμοκρασιών η οποία ονομάζεται ΚΛΙΜΑΚΑ KELVIN ή ΑΠΟΛΥΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ.

$$\text{Είναι: } T (\text{K}) = 273,15 + T (^{\circ}\text{C}) \Rightarrow T (^{\circ}\text{C}) = T (\text{K}) - 273,15,$$

οπότε :

$$V = V_0 \times \left(1 + \frac{1}{273,15} \times t\right) = V_0 \times \left[1 + \frac{1}{273,15} \times (T (\text{K}) - 273,15)\right] = V_0 \times \frac{T (\text{K})}{273,15} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow V = \frac{V_0}{273,15} \times T (\text{K}) \Rightarrow V = \lambda \times T$$

Άρα ο όγκος ενός ιδανικού αερίου είναι ανάλογος της απόλυτης θερμοκρασίας. Η σταθερά λ εξαρτάται από τη φύση του αερίου, τη μάζα και την πίεσή του.

Για δύο καταστάσεις 1 και 2 ισχύει :

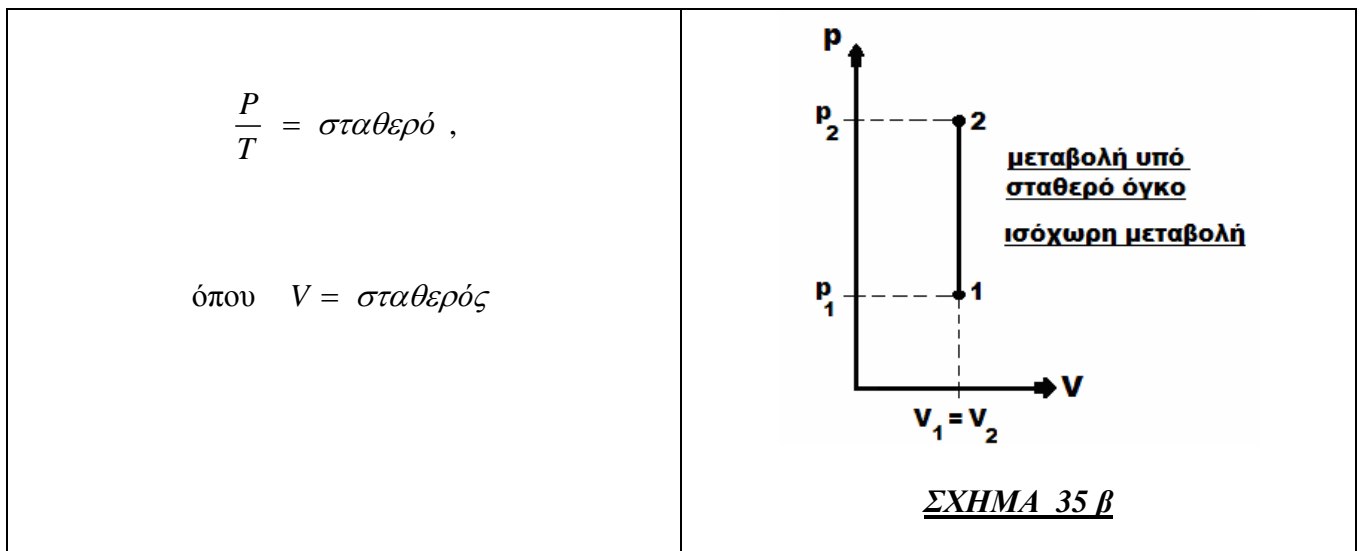
$$\frac{V_1}{T_1} = \lambda = \frac{V_2}{T_2}$$

Τα ιδανικά αέρια ακολουθούν πιστά τους νόμους του Boyle και του Gay - Lussac για οποιαδήποτε τιμή της θερμοκρασίας.

### Νόμος Charles (ή νόμος του Gay - Lussac για ισόχωρη μεταβολή)

Όταν μια ορισμένη μάζα αερίου υφίσταται μια **μεταβολή** κατά τη διάρκεια της οποίας ο **όγκος παραμένει σταθερός**, είναι μια μεταβολή που ονομάζεται ΙΣΟΧΩΡΗ, δηλαδή μια μεταβολή κατά τη διάρκεια της οποίας μέσα σε ένα δοχείο σταθερού όγκου η πίεση του αερίου μεταβάλλεται σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.

Η σχέση μεταξύ πίεσης και όγκου του αερίου εκφράζεται από την εξίσωση :



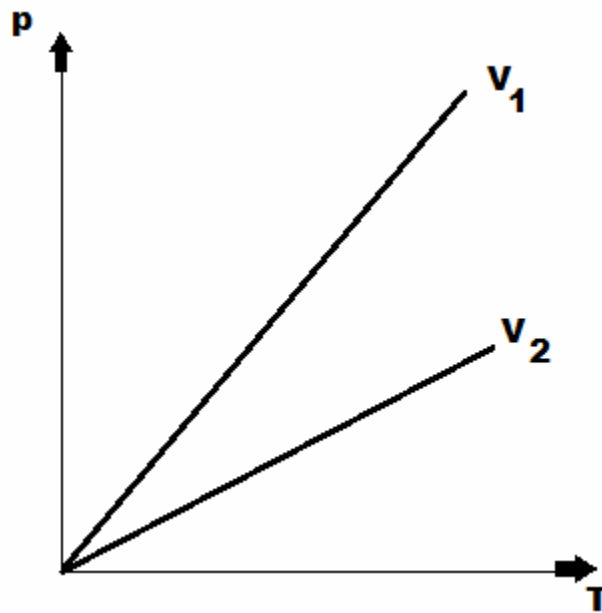
Για μια ισόχωρη μεταβολή ισχύουν όσα αντίστοιχα ισχύουν με την ισοβαρή μεταβολή, δηλαδή :

$$p = p_0 + \frac{1}{273,15} \times T \Rightarrow p = \lambda_1 \times T, \text{ όπου } \lambda_1 = \frac{p_0}{273,15}, p_0 = \text{η πίεση του αερίου σε } 0 (^{\circ} C)$$

Η πίεση συγκεκριμένης μάζας ιδανικού αερίου είναι γραμμική συνάρτηση της θερμοκρασίας σε ( $^{\circ} C$ ) και ανάλογη της απόλυτης θερμοκρασίας  $T (K)$ ,



Δηλαδή η πίεση  $P$  είναι ανάλογη της απόλυτης θερμοκρασίας  $T$  μιας ορισμένης ποσότητας ιδανικού αερίου, υπό την προϋπόθεση ο όγκος να είναι σταθερός ( $V = \text{σταθ.}$ ), όπως παριστάνεται στο παρακάτω διάγραμμα :



## ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

Μια ποσότητα οποιουδήποτε αερίου σε μια κατάσταση θερμικής ισορροπίας μπορεί πειραματικά να μετρηθεί η πίεση  $p$ , η θερμοκρασία  $T$  και ο όγκος του  $V$ .

Για αρκετά χαμηλές τιμές της πυκνότητας στο πείραμα διαπιστώνεται ότι :

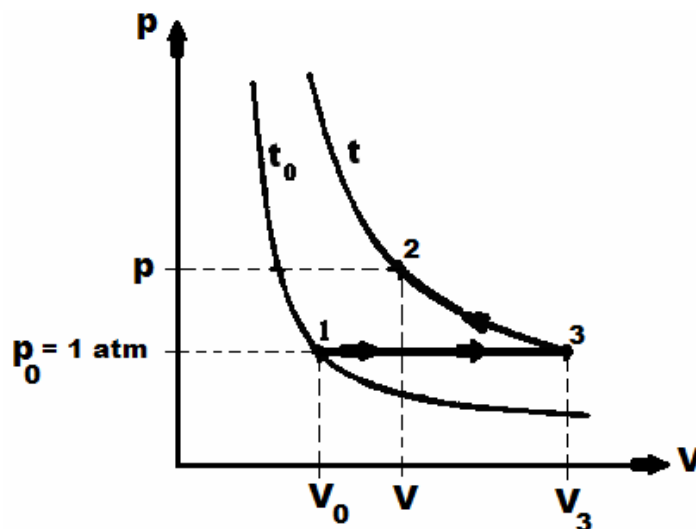
1. για μια δεδομένη μάζα αερίου που διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία, η πίεση είναι αντιστρόφως ανάλογη προς τον όγκο ( νόμος του Boyle)
2. για μια δεδομένη μάζα αερίου που διατηρείται σε σταθερή πίεση, ο όγκος είναι ανάλογος προς τη θερμοκρασία (νόμος Gay-Lussac)
3. για μια δεδομένη μάζα αερίου που διατηρείται σε σταθερό όγκο, η πίεση ενός αερίου είναι αντιστρόφως ανάλογη της απόλυτης θερμοκρασίας (νόμος Charls ).

Οι νόμοι αυτοί περιέχουν τρία μεγέθη, δηλαδή την πίεση, τη θερμοκρασία και τον όγκο, και σε καθένα από αυτούς τους νόμους απαιτείται όπως ένα από τα τρία μεγέθη να διαρείνεται πάντοτε σταθερό.

Υπάρχουν όμως περιπτώσεις όπου και τα τρία χαρακτηριστικά μεγέθη των αερίων μπορεί να μεταβάλλονται ταυτόχρονα, οπότε ισχύουν και οι προηγούμενοι νόμοι που συνδέουν πίεση, όγκο, θερμοκρασία.

Συνδυάζοντας τις σχέσεις των νόμων Boyle, Gay – Lussac και Charls, προκύπτει μια **ενιαία εξίσωση** που **συνδέει πίεση, όγκο και θερμοκρασία** ενός ιδανικού αερίου.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί, το αέριο εκτονώνεται από την αρχική του κατάσταση -1- ( $p_0 = 1 \text{ atm}$ ,  $t_0 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V_0 = \text{αρχικός όγκος}$ ) στο σημείο -3- στην ίδια με το -1- πίεση αλλά διαφορετική θερμοκρασία  $t$  και στη συνέχεια συμπιέζεται ισόθερμα μέχρι το σημείο -2-.



ΣΧΗΜΑ 36

Επειδή τα σημεία 1 και 3 βρίσκονται στην ίδια πίεση, από το Νόμο του Gay – Lussac προκύπτει :

$$V_3 = V_0 + (1 + \beta_0 \times t)$$

Επειδή τα σημεία 3 και 2 είναι στην ίδια θερμοκρασία, από το Νόμο του Boyle προκύπτει :

$$p \times V = p_0 \times V_3$$

Και αντικαθιστώντας την τιμή του  $V_3 = V_0 + (1 + \beta_0 \times t)$  προκύπτει ότι :

$$p \times V = p_0 \times V_0 \times (1 + \beta_0 \times t) \quad \text{που μπορεί να γραφεί : } p \times V = p_0 \times V_0 \times \beta_0 \times \left( t + \frac{1}{\beta_0} \right) \quad (\bullet)$$

Ο όρος  $(p_0 \times V_0 \times \beta)$  μπορεί να υπολογισθεί ως εξής :

$$\text{Η πίεση } p_0 = 1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^6 \left( \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} \right), \quad \text{η θερμοκρασία } t = 0^\circ \text{C}$$

Ο όγκος  $V_0$  είναι ο όγκος που καταλαμβάνει το αέριο στη συγκεκριμένη πίεση  $p_0 = 1 \text{ atm}$  και θερμοκρασία  $t = 0^\circ \text{C}$  που είναι οι κανονικές συνθήκες, στις οποίες ένα γραμμο – μόριο οποιουδήποτε αερίου καταλαμβάνει όγκο 22,415 λίτρα ή  $22.415 \text{ cm}^3$  (λαμβάνεται 22,4 ή 22.400).

Οπότε εάν η μονάδα αερίου περιέχει  $n$  μόρια, ο όγκος θα είναι :

$$V_0 = n \times 22,4 \text{ (lt)} = n \times 22.400 \text{ (cm}^3\text{)} \text{ και :}$$

$$\begin{aligned} p_0 \times V_0 \times \beta_0 &= 1,013 \times 10^6 \times n \times 22.400 \times 0,003664 = n \times 8,314 \times 10^7 \left( \frac{\text{dyn} \times \text{cm}}{^\circ \text{C}} \right) = [\alpha\text{φού } 10^7 (\text{dyn} \times \text{cm}) = 1 \text{ Joule}] \\ &= n \times 8,314 \left( \frac{\text{Joule}}{\text{grad}} \right) \end{aligned}$$

**Εάν πίεση = 1 atm, και όγκος = 1 (lt), τότε :**

$$p_0 \times V_0 \times \beta = 1 \times n \times 22,4 \times 0,003664 = n \times 0.08207 \left( \frac{\text{l} \times \text{atm}}{^\circ \text{C}} \right)$$

Οι συντελεστές  $8,314 \left( \frac{\text{Joule}}{\text{grad}} \right)$  και  $0.08207 \left( \frac{\text{l} \times \text{atm}}{^\circ \text{C}} \right)$  είναι ίδιοι για όλα τα αέρια η δε τιμή τους εξαρτάται από το χρησιμοποιούμενο κάθε φορά σύστημα μονάδων.

**Και οι δύο αυτοί συντελεστές, ίδιοι για όλα τα αέρια, γράφονται με το γράμμα  $\bar{R}$  που είναι η**

**ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΣΤΑΘΕΡΑ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ, της οποίας η δε τιμή εξαρτάται από το χρησιμοποιούμενο κάθε φορά σύστημα μονάδων.**

Θεωρώντας τώρα τον όρο  $\left(t + \frac{1}{\beta_0}\right)$ , επειδή  $\beta_0$  έχει μονάδες  $\text{grad}^{-1}$ , τότε  $\frac{1}{\beta_0}$  έχει μονάδες  $\text{grad}$  και αντιπροσωπεύει μια θερμοκρασία.

Προσθέτοντας αυτή τη θερμοκρασία στη θερμοκρασία Κελσίου, σημαίνει ότι οι θερμοκρασίες εκφράζονται σε μια νέα κλίμακα της οποίας το 0 (μηδέν) αντιστοιχεί στο  $-\frac{1}{\beta_0} (^{\circ}\text{C})$ , στην οποία το διάστημα των θερμοκρασιών είναι το ίδιο με την κλίμακα Κελσίου.

Οι θερμοκρασίες που μετρώνται στη νέα αυτή κλίμακα ονομάζονται **ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΚΕΛΒΙΝ** και παριστάνονται με το γράμμα **K** :

$$T = t + \frac{1}{\beta_0} = t + \frac{1}{0,00366} = t + 273,15, \text{ οπότε η εξίσωση } (\bullet) \text{ γράφεται :}$$

$$\boxed{p \times V = n \times \bar{R} \times T} \text{ και είναι γνωστή σαν}$$

### ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ ΤΩΝ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

#### Παρατήρηση 1

Από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών (τέλειων) αερίων, προκύπτει ότι ο όγκος ενός Ι.Α. σε σταθερή πίεση μηδενίζεται στη θερμοκρασία  $0^{\circ} \text{K}$ , ή ότι η πίεση ενός Ι.Α. σε σταθερό όγκο μηδενίζεται σε εκείνη τη θερμοκρασία, αλλά αυτές οι εκτιμήσεις από μόνες τους δεν οδηγούν στο συμπέρασμα ότι δεν επιτυγχάνονται θερμοκρασίες ακόμα χαμηλότερες.

**Το πραγματικό νόημα του απολύτου μηδενός σαν χαμηλό όριο των θερμοκρασιών γίνεται κατανοητό μόνο με βάση το 2<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό αξίωμα**, όπου δίδεται ένας διαφορετικός ορισμός της κλίμακας των θερμοκρασιών ΚΕΛΒΙΝ (δες σελ.143).

Η **καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων προκύπτει και** από τη σχέση που συνδέει την πίεση, τον ειδικό όγκο και τη θερμοκρασία ενός αερίου μοναδιαίας ποσότητας (1 kp, 1 kg, 1 kmol), που είναι :

$$p \times \mathfrak{M} = \bar{R} \times T, \text{ όπου :}$$

$$\mathfrak{M} = \text{γραμμομοριακός όγκος} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}} \right)$$

$\bar{R}$  = παγκόσμια σταθερά, η οποία ανεξάρτητη από τη σύνθεση του αερίου και τη μάζα του, αλλά η τιμή της εξαρτάται από το σύστημα μονάδων,

**ήτοι :**

$$\underline{\text{Τεχνικό σύστημα}} : 848 \left( \frac{\text{rpm}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right),$$

που σε μονάδες θερμότητας είναι :

$$848 \times A = 848 \left( \frac{\text{rpm}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right) \times \frac{1}{427} \left( \frac{\text{kcal}}{\text{rpm}} \right) = 1,986 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right), \left[ \text{ή } 1,986 \left( \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) \right]$$

$$\underline{\text{Διεθνές σύστημα}} : 8,314 \left( \frac{\text{KJoule}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right) = \left( 1,986 \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \times 4,1868 \frac{\text{KJoule}}{\text{kcal}} \right)$$

- **Εάν δίδεται** ο αριθμός των (*mole*), τότε επειδή  $\mathfrak{M} = \frac{V}{n}$ , προκύπτει  $p \times V = n \times \bar{R} \times T$
- **Εάν δεν δίδεται** ο αριθμός των μορίων, αλλά η μάζα του αερίου και το μοριακό του βάρος, τότε διαιρώντας με το μοριακό βάρος του συγκεκριμένου αερίου που εξετάζεται προκύπτει :

$$p \times \frac{\mathfrak{M}}{MB} = \frac{\bar{R}}{MB} \times T \quad \rightarrow \quad \boxed{p \times v = R_1 \times T} \quad \text{καταστατική εξίσωση ιδανικού αερίου}$$

για μονάδα του συστήματος

$$\text{εάν : } v = \frac{V}{M} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right) \quad \rightarrow \quad p \times V = M \times R_1 \times T, \quad M = \text{μάζα (σε kg) αερίου}$$

$$\text{εάν : } v = \frac{V}{B} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{kp}} \right) \quad \rightarrow \quad p \times V = B \times R_1 \times T, \quad B = \text{βάρος (σε kp) αερίου}$$

όπου  $R_1 = \underline{\text{η σταθερά του υπό εξέταση ιδανικού αερίου}}$

## ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ή ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ

Η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων ισχύει όταν γίνεται αναφορά σε αέρια με μεγάλο ειδικό όγκο ( ή μικρή πυκνότητα), αέρια δηλαδή που έχουν τα χαρακτηριστικά των ιδανικών αερίων (αρχή παραγράφου).

Τα **πραγματικά αέρια** δεν ικανοποιούν με ακρίβεια τη σχέση πίεση – όγκος, πάντως οι πιέσεις και οι όγκοι για το μεγαλύτερο μέρος των αερίων την ακολουθούν με μεγάλη προσέγγιση, ειδικά όταν οι πιέσεις είναι χαμηλές και οι θερμοκρασίες υψηλές.

Έχει πειραματικά αποδειχθεί ότι η συμπεριφορά των πραγματικών αερίων πλησιάζει στο ιδανικό αέριο όταν η **πυκνότητα** είναι **χαμηλή** ( = **μεγάλος ειδικός όγκος**), δηλαδή στην **περίπτωση χαμηλών πιέσεων και υψηλής θερμοκρασίας**.

Σε συνθήκες πρακτικού ενδιαφέροντος (στις τεχνικές εφαρμογές), πολλά αέρια, όπως ο αέρας, το άζωτο, το οξυγόνο, το υδρογόνο, το ήλιο, το αργόν, το νέον, το κρυπτόν, και μερικά άλλα αέρια με μεγαλύτερο μοριακό βάρος όπως το διοξείδιο του άνθρακα, μπορούν να θεωρηθούν σαν ιδανικά αέρια χωρίς σημαντικό λάθος (συχνά μικρότερο του 1 %). Αέρια με μεγάλη πυκνότητα όπως ο υδρατμός (= ατμός νερού) στις εγκαταστάσεις ατμού καθώς και ο ατμός των ψυκτικών υγρών στις ψυκτικές

εγκαταστάσεις δεν μπορούν να αντιμετωπιστούν ως ιδανικά αέρια διότι προκύπτουν σημαντικά σφάλματα και για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων τους είναι απαραίτητη η χρήση πινάκων.

Για παράδειγμα, ο υδρατμός μπορεί να θεωρηθεί ως ιδανικό αέριο σε πιέσεις μικρότερες από 10 kPa (= 0,01 bar), ανεξάρτητα της θερμοκρασίας, με σφάλμα μικρότερο του 0,1 %, κάτι που συναντάται σε εφαρμογές κλιματισμού. Σε υψηλότερες πιέσεις η αντιμετώπιση ως ιδανικό αέριο οδηγεί σε σημαντικά σφάλματα μεγαλύτερα του 100 % κυρίως στην περιοχή του κρίσιμου σημείου και της γραμμής κορεσμένου ατμού. Επομένως, τα πραγματικά αέρια κοντά στην γραμμή κορεσμού και στο κρίσιμο σημείο απομακρύνονται από την ιδανική συμπεριφορά.

Η απόκλιση ενός πραγματικού αερίου από την ιδανική συμπεριφορά σε μια συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία, μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας ένα διορθωτικό παράγοντα που ονομάζεται **ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ (βαθμός ή συντελεστής) ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ**, που είναι ένα μέτρο απόκλισης της ογκομετρικής συμπεριφοράς των πραγματικών αερίων από εκείνη των ιδανικών αερίων στις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και που ορίζεται από την παρακάτω σχέση :

$$Z = \frac{p \cdot v_{\text{πραγματικός}}}{R_1 \cdot T},$$

Όπου :

$p$  = πραγματική πίεση του αερίου

$v_{\text{πραγματικός}}$  = πραγματικός ειδικός όγκος του αερίου

$T$  = πραγματική θερμοκρασία του αερίου

$R_1$  = σταθερά του υπό εξέταση αερίου

Η τιμή του  $Z \neq 1$  εκφράζει το ΜΕΤΡΟ της ΑΠΟΚΛΙΣΗΣ από τη συμπεριφορά του ιδανικού αερίου του υπό εξέταση αερίου στις τιμές  $(p, v_{\text{πραγματικός}}, T)$  και όσο περισσότερο ο συντελεστής  $Z$  αποκλίνει από τη μονάδα τόσο το αέριο αποκλίνει από την ιδανική συμπεριφορά.

Ο συντελεστής  $Z$  μπορεί επίσης να εκφραστεί και από την παρακάτω σχέση :

$$Z = \frac{v_{\text{πραγματικός}}}{v_{\text{ιδανικός}}},$$

όπου  $v_{\text{ιδανικός}}$  = είναι ο ειδικός όγκος που υπολογίζεται από την καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου :

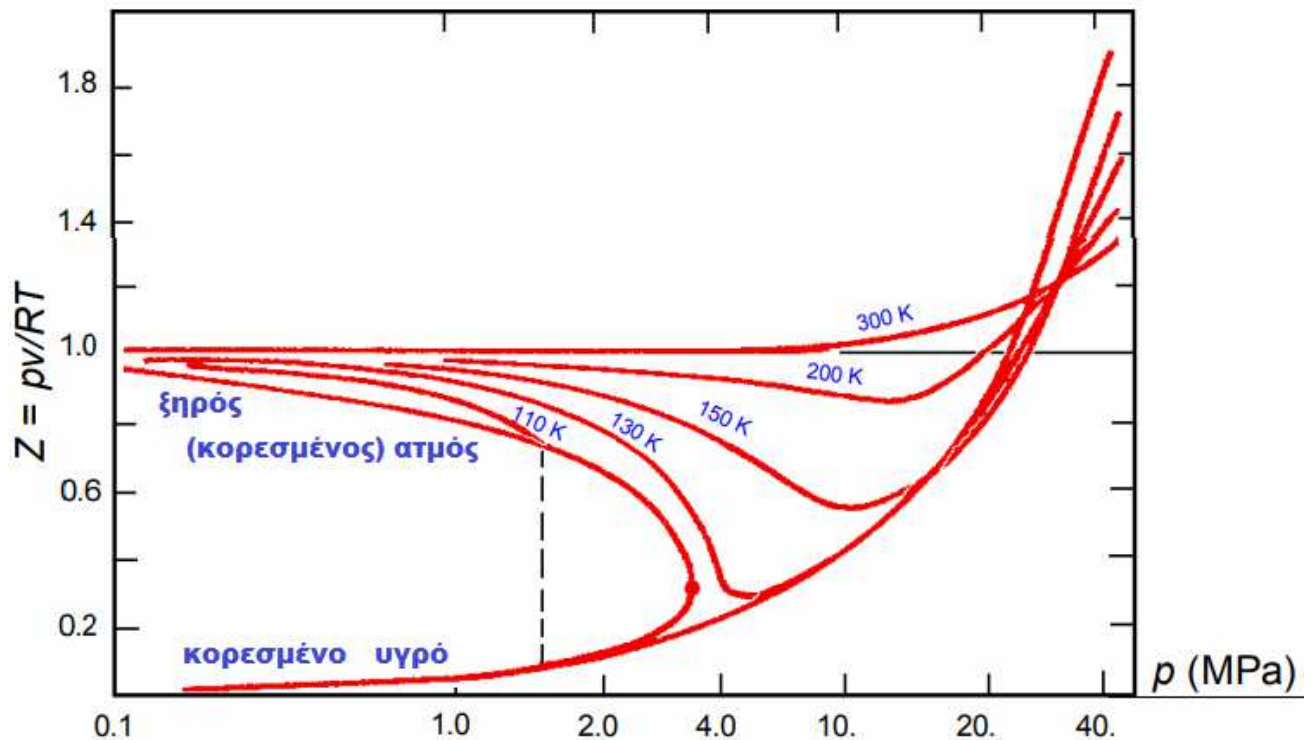
$$p \times v_{\text{ιδανικός}} = R_1 \times T, \text{ οπότε προκύπτει :}$$

$$Z = \frac{\nu_{\text{πραγματικός}}}{\nu_{\text{ιδανικός}}} = \frac{\nu_{\text{πραγματικός}}}{\frac{R_1 \cdot T}{p}}$$

Η τιμή του  $Z = 1$  σημαίνει ότι πρόκειται για ιδανικό αέριο.

Για παράδειγμα στο παρακάτω διάγραμμα (ΣΧΗΜΑ 36 α) παρουσιάζεται ο συντελεστής συμπίεστικότητας για το άζωτο σε συνάρτηση της πίεσης. Από το διάγραμμα προκύπτει ότι όταν η πίεση τείνει στο 0 (μηδέν) για οποιαδήποτε τιμή της θερμοκρασίας ο λόγος  $Z = \frac{p \cdot \nu_{\text{πραγματικός}}}{R_1 \cdot T}$  τείνει στη μονάδα ( $Z = \frac{p \cdot \nu_{\text{πραγματικός}}}{R_1 \cdot T} \rightarrow 1$ ), δηλαδή το άζωτο συμπεριφέρεται ως ιδανικό αέριο.

Από το ίδιο διάγραμμα προκύπτει επίσης ότι για τη θερμοκρασία 300 K, δηλαδή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μπορεί για το άζωτο να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση του ιδανικού αερίου μέχρι πίεση περίπου 10 MPa, όπου  $Z = 1,0056$ . Το ίδιο μπορεί να ειπωθεί ότι συμβαίνει και για τον αέρα, ότι δηλαδή συμπεριφέρεται ως ιδανικό αέριο στα ίδια διαστήματα, δεδομένου ότι ο αέρας αποτελείται από άζωτο κατά τα 4/5.



(Appunti di Fisica Tecnica / Cap. 3 Termodinamica degli stati/ Paolo di Marco/ 00.02-28.02.01)

ΣΧΗΜΑ 36 α

Η μείωση της θερμοκρασίας κάτω από 300 K (για παράδειγμα σε πίεση 4 MPa) έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας σε σχέση με το ιδανικό αέριο και το  $Z$  ελαττώνεται λαμβάνοντας τιμές κάτω της μονάδας,  $Z < 1$ , εξ αιτίας των ελκτικών μοριακών δυνάμεων που τώρα είναι αισθητές ενώ στο ιδανικό αέριο απουσιάζουν.

Αντιθέτως για υψηλές πιέσεις μεγαλύτερες από 30 MPa, το  $Z$  είναι μεγαλύτερο από τη μονάδα,  $Z > 1$ , στις συνθήκες αυτές οι ενδομοριακές δυνάμεις είναι απωθητικές και συνεπώς η πυκνότητα του αερίου είναι μικρότερη από εκείνη που αντιστοιχεί στην ιδανική συμπεριφορά.

## ΑΡΧΗ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΩΝ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ - ΓΕΝΙΚΕΥΜΕΝΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ

Για όλα τα αέρια, ο παράγων  $Z$  για κάθε αέριο παρουσιάζει σε αντίστοιχα διαγράμματα, ανάλογες ποιοτικά καμπύλες, αλλά πολύ διαφορετικές ποσοτικά, σε συνάρτηση με την πίεση υπό ορισμένες θερμοκρασίες. Αυτό παραπέμπει σε μεγάλο πλήθος διαγραμμάτων.

Έγινε προσπάθεια να αντικατασταθούν η πίεση και η θερμοκρασία του αερίου με άλλες παραμέτρους πίεσης και θερμοκρασίας, έτσι ώστε να προκύψουν διαγράμματα για τον παράγοντα συμπίεστος που εκτός από την ποιοτική ομοιότητα να έχουν και ποσοτική ομοιότητα. Οπότε ο παράγων συμπίεστος  $Z$  θα εξαρτάται πλέον μόνο από τις νέες αυτές παραμέτρους.

Έχει παρατηρηθεί ότι για πολλά διαφορετικά αέρια οι καμπύλες αυτές παρουσιάζουν ποσοτική ομοιότητα, όταν σχεδιάζονται στους ίδιους άξονες, αλλά με κατάλληλα τροποποιημένες συντεταγμένες, δηλαδή με πιέσεις και θερμοκρασίες υπολογισμένες με βάση τις αντίστοιχες ΚΡΙΣΙΜΕΣ ΤΙΜΕΣ του κάθε αερίου

Οι συντεταγμένες αυτές ονομάζονται **ΑΝΗΓΜΕΝΕΣ ΣΥΝΤΕΤΑΓΜΕΝΕΣ** και δίδονται από τους λόγους :

$$\text{Ανηγμένη θερμοκρασία...} : T_r = \frac{T}{T_{\text{κρίσιμη}}}$$

$$\text{Ανηγμένη πίεση.....} : p_r = \frac{P}{P_{\text{κρίσιμη}}}$$

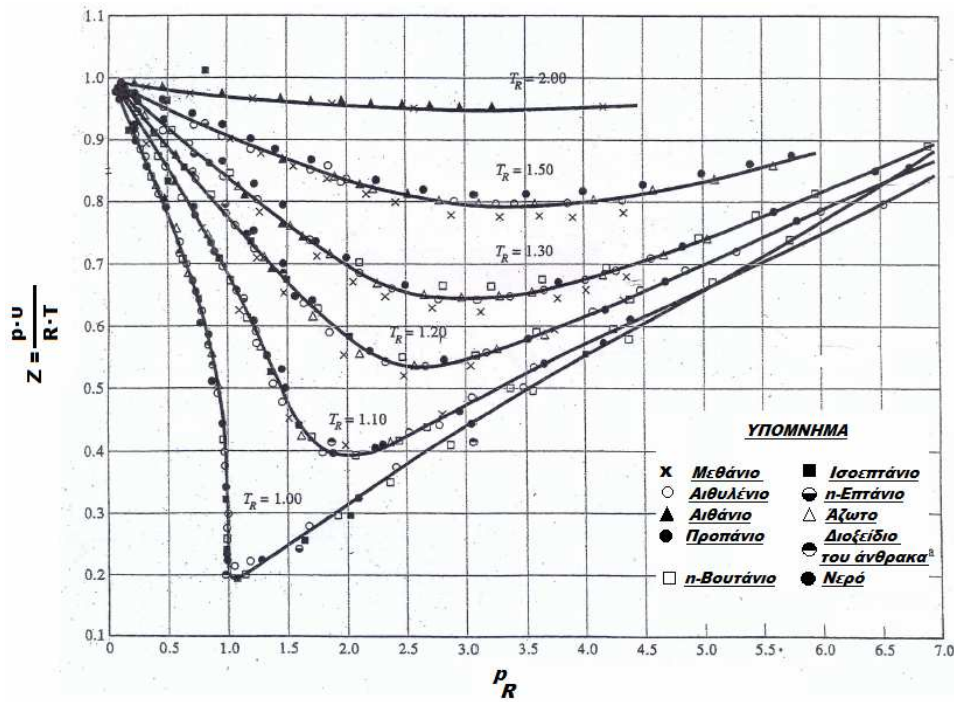
Με τις τιμές αυτές υπολογίζονται πειραματικά, για διάφορες ουσίες, τιμές του παράγοντα συμπίεστος ως  $Z = \varphi(T_r, p_r)$  και έτσι δημιουργείται το επόμενο ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ που παρουσιάζεται στο ΣΧΗΜΑ 36 β.

Ο παράγων συμπίεστος  $Z$  όταν υπολογίζεται με βάση την ανηγμένη πίεση και την ανηγμένη θερμοκρασία είναι κατά προσέγγιση ίδιος για όλα τα αέρια :

Αυτή η ΑΡΧΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΩΝ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ και από το διάγραμμα του σχήματος ΣΧΗΜΑ 36 β προκύπτει ότι τα αέρια ακολουθούν σχετικά καλά το νόμο των αντίστοιχων καταστάσεων.

Στο διάγραμμα παρατηρείται ότι για κάθε αέριο τα πειραματικά σημεία ομαδοποιούνται κατά τις ίδιες καμπύλες, οπότε επιβεβαιώνεται ότι η ανοιγμένη θερμοκρασία και η ανοιγμένη πίεση προσδιορίζουν ποσοτικά μια γενικευμένη συμπεριφορά που ισχύει για κάθε ουσία.

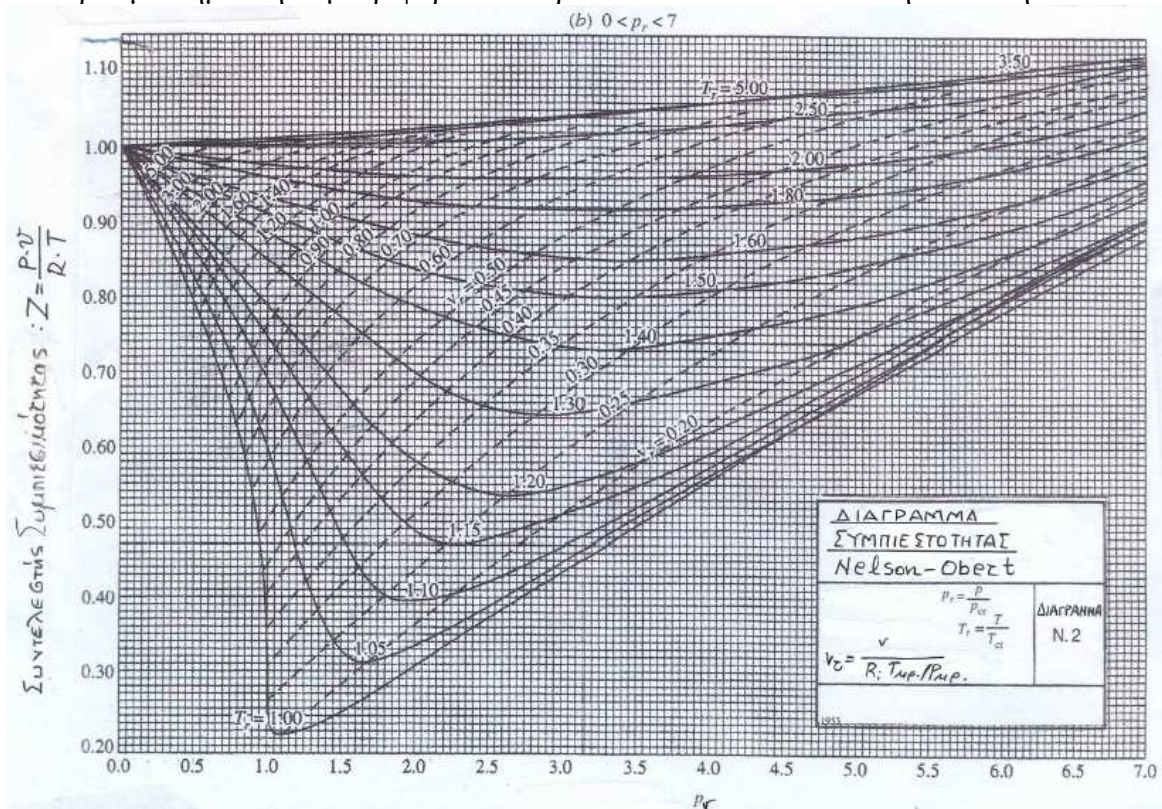




[Yunus A. Gengel / Mc Graw-Hill, 2005, page 43 Fig.2.40]

ΣΧΗΜΑ 36 β

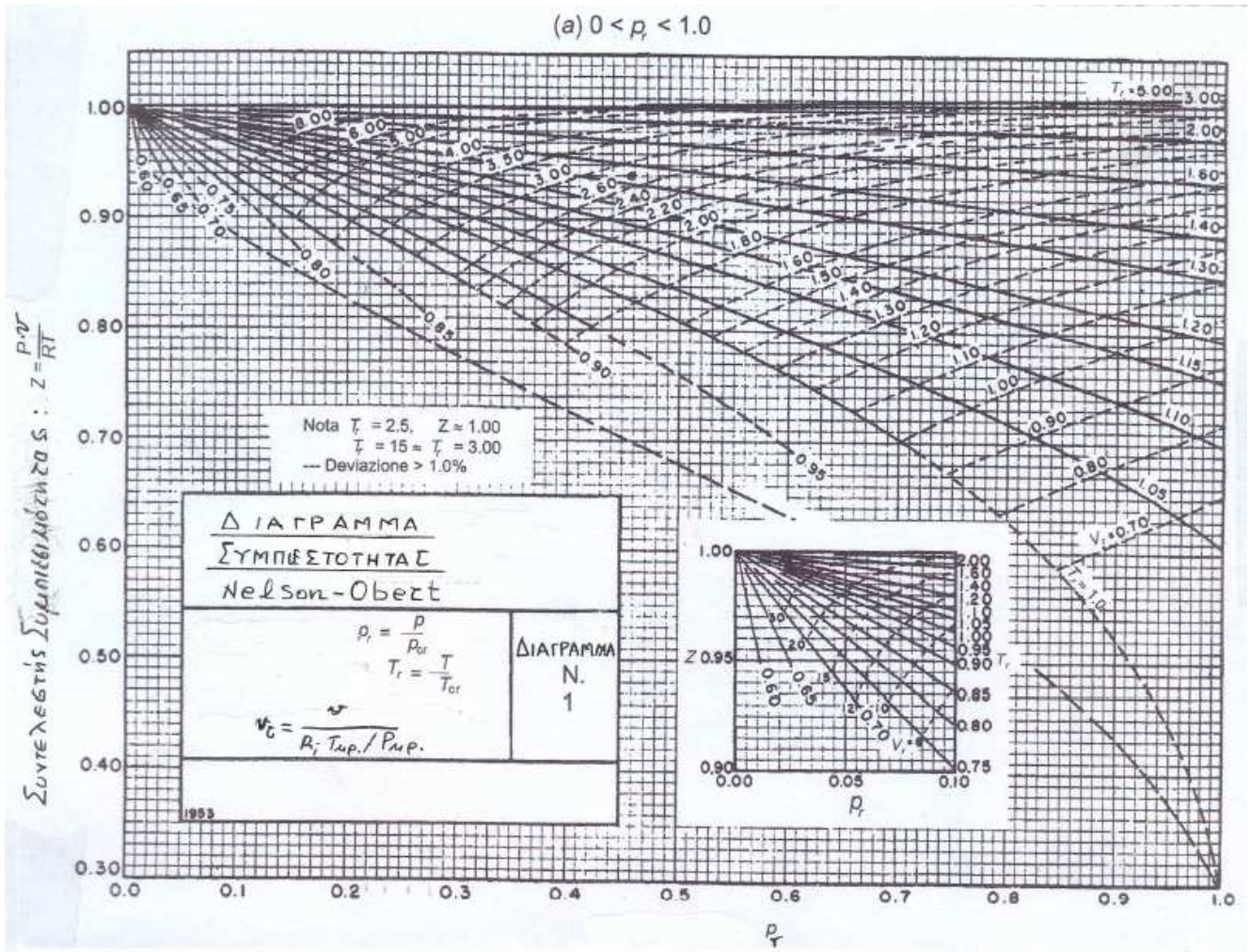
Ένα διάγραμμα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για όλα τα αέρια, είναι αυτό των Nelson – Obert σχήμα 36 γ, το οποίο προκύπτει από την προσαρμογή της καμπύλης όλων των δεδομένων του διαγράμματος του σχήματος 36 β και στο οποίο φαίνεται ότι σε πολύ χαμηλές πιέσεις ανεξάρτητα της θερμοκρασίας, τα αέρια πλησιάζουν την ιδανική συμπεριφορά, όπως επίσης σε υψηλές θερμοκρασίες ανεξάρτητα από την πίεση πάλι τα αέρια πλησιάζουν την ιδανική συμπεριφορά. Επίσης, στην περιοχή κοντά στο κρίσιμο σημείο η συμπεριφορά του αερίου αποκλίνει πολύ από την ιδανική.



(Διάγραμμα Συμπίεστος Nelson- Obert, Mc Graw- Hill/ Yunus A. Gengel, Seconda edizione, 2005)

Σχήμα 36 γ





(Διάγραμμα Συμπίεστούτητας Nelson- Obert, Mc Graw- Hill/ Yunus A. Gengel, Seconda edizione, 2005)

Σχήμα 36 δ

Πλήρες διάγραμμα συμπίεστούτητας, στο 8<sup>ο</sup> ΜΕΡΟΣ Β

**Παράδειγμα**

Να υπολογιστεί ο ειδικός όγκος του υπέρθερμου ατμού νερού στην πίεση των 10 MPa και σε θερμοκρασία 400 °C, χρησιμοποιώντας :

- την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων
- το γενικευμένο διάγραμμα συμπιεστότητας

Να συγκριθούν τα αποτελέσματα με την πραγματική τιμή του ειδικού όγκου, η οποία είναι  $v = 0,02641 \left( \frac{m^3}{kg} \right)$  και να υπολογιστεί το σφάλμα της κάθε τιμής του ειδικού όγκου.

**Λύση**

Από τον ΠΙΝΑΚΑ Α1 - 11<sup>ο</sup> ΜΕΡΟΣ είναι :

$$R_1 = 0,4615 \left( \frac{kJ}{kg \cdot K} \right), \quad T_{κρίσιμη} = 647,3 (K) \quad , \quad p_{κρίσιμη} = 22,09 (MPa)$$

Η δεδομένη πίεση και η κρίσιμη πίεση είναι σε μονάδες (MPa) οπότε μετατρέπονται τα (kJ) σε MPa :

$$1(kJ) = (kN \cdot m) = \left( \frac{kN}{m^2} \cdot m^2 \right) \cdot m = (kPa \cdot m^2) \cdot m = (kPa) \cdot m^3 = kPa \cdot m^3,$$

$$\text{Οπότε η σταθερά είναι : } R_1 = 0,4615 \left( \frac{kJ}{kg \cdot K} \right) = 0,4615 \left( \frac{kPa \cdot m^3}{kg \cdot K} \right) = 0,4615 \cdot 10^{-3} \left( \frac{MPa \cdot m^3}{kg \cdot K} \right)$$

$$[ \text{αφού } 1 (kPa) = 10^{-3} (MPa) ]$$

**A.** από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων προκύπτει :

$$p \cdot v = R_1 \cdot T \Rightarrow v = \frac{R_1 \cdot T}{p} = \frac{461,5 \left( \frac{MPa \cdot m^3}{kg \cdot K} \right) \cdot (400 + 273,15)(K)}{10(MPa)} = 0,03106 \left( \frac{m^3}{kg} \right)$$

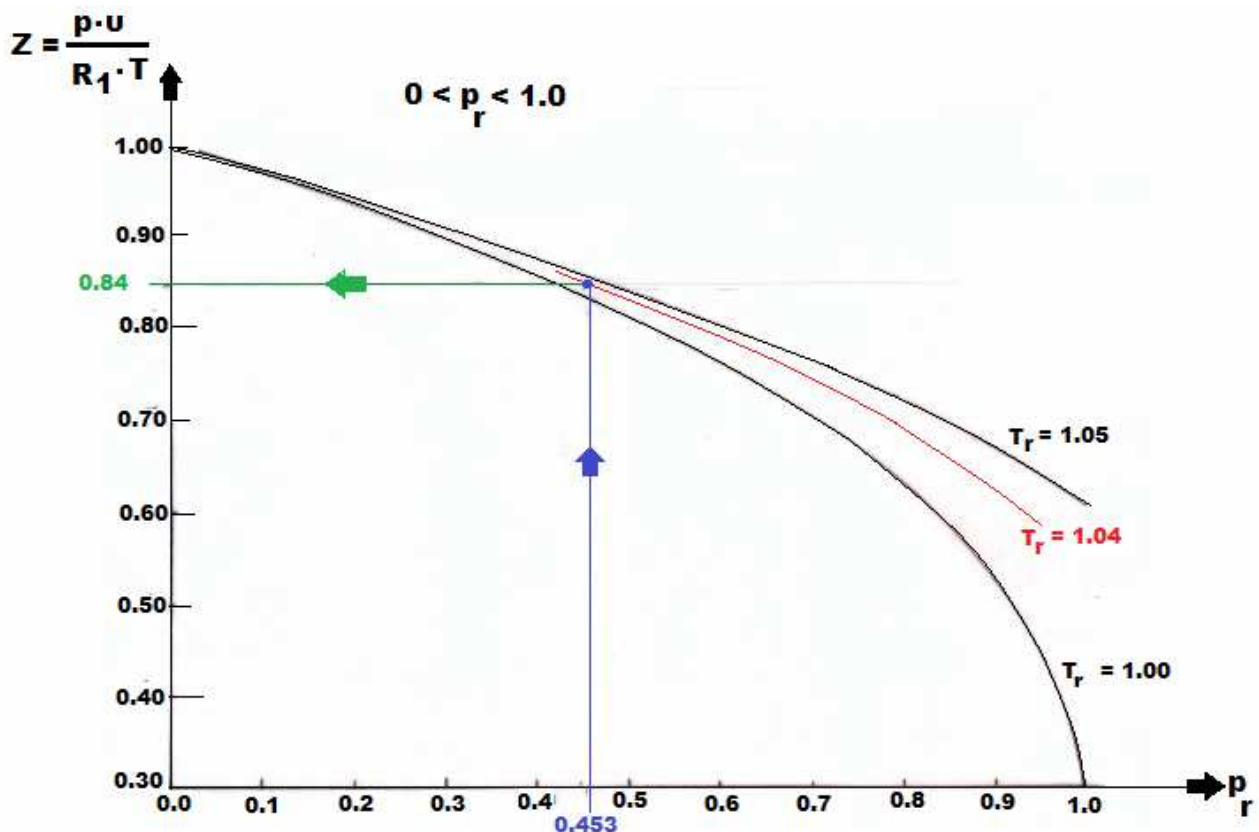
$$\text{Το σφάλμα στην περίπτωση αυτή είναι : } \frac{0,03106 - 0,02641}{0,02641} = 0,176 = 17,6\%$$

**B.** Για τον υπολογισμό του ειδικού όγκου με χρήση του διαγράμματος συμπιεστότητας, πρέπει να υπολογιστεί ο παράγων συμπιεστότητας Z, επομένως χρειάζονται η ανηγμένη πίεση και η ανηγμένη θερμοκρασία :

$$\text{Ανηγμένη θερμοκρασία...} : T_r = \frac{T}{T_{\text{κρίσιμη}}} = \frac{(400 + 273,15)(K)}{647,3(K)} = 1,0399 \cong 1,04$$

$$\text{Ανηγμένη πίεση.....} : p_r = \frac{p}{p_{\text{κρίσιμη}}} = \frac{10(\text{MPa})}{22,09(\text{MPa})} = 0,4526 \cong 0,453$$

Επειδή η ανηγμένη πίεση είναι  $p_r = 0,453 < 1,0$ , από το διάγραμμα του σχήματος 36 δ προκύπτει :



Οπότε, από τη σχέση :  $Z = \frac{v_{\text{πραγματικός}}}{v_{\text{ιδανικός}}}$ , προκύπτει :

$$Z = \frac{v_{\text{πραγματικός}}}{v_{\text{ιδανικός}}} \Rightarrow v_{\text{πραγματικός}} = Z \cdot v_{\text{ιδανικός}} = 0,84 \cdot 0,03106 \left( \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right) = 0,02404 \left( \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right)$$

Στην περίπτωση αυτή το σφάλμα είναι :

$$\frac{0,02641 - 0,02609}{0,02641} = 0,012 = 1,2 \%$$

**ΣΗΜΕΙΩΣΗ**

Όταν δίδονται η πίεση  $p$  και η θερμοκρασία  $T$  του αερίου, απομένει ο υπολογισμός του ειδικού όγκου του αερίου :

Οπότε με χρήση της ανηγμένης πίεσης και της ανηγμένης θερμοκρασίας χρησιμοποιώντας το γενικευμένο διάγραμμα συμπίεσότητας υπολογίζεται ο παράγων συμπίεσότητας  $Z$  οπότε από την τιμή του  $Z$  ευρίσκεται ο ειδικός όγκος του αερίου, όπως στο προηγούμενο παράδειγμα.

Εάν δίδονται :

- ο ειδικός όγκος  $v$  και η πίεση  $p$ ,
- ή
- δίδονται ο ειδικός όγκος  $v$  και η θερμοκρασία  $T$ ,

για να υπολογιστεί το τρίτο μέγεθος που είναι η θερμοκρασία ( με δεδομένα τον ειδικό όγκος  $v$  και την πίεση  $p$ ) ή η πίεση (με δεδομένα τον ειδικό όγκος  $v$  και τη θερμοκρασία  $T$ ) , τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί πάλι το γενικευμένο διάγραμμα συμπίεσότητας, αλλά ο υπολογισμός γίνεται δυσκολότερος επειδή απαιτείται μια σειρά επαναληπτικών υπολογισμών με δοκιμές.

Στην περίπτωση αυτή για να μην επαναλαμβάνονται οι υπολογισμοί με συνεχείς δοκιμές, χρησιμοποιείται το μέγεθος :

$$v_R = \frac{v}{\frac{R_1 \cdot T}{\text{κρίσιμη}} \cdot \frac{p}{\text{κρίσιμη}}} = \underline{\underline{\text{ΣΤΑΘΕΡΟΣ ΑΝΗΓΜΕΝΟΣ ΕΙΔΙΚΟΣ ΟΓΚΟΣ}}}$$

Οι τιμές του οποίου παρουσιάζονται ως καμπύλες στο γενικευμένο διάγραμμα συμπίεσότητας.

Με χρήση των καμπυλών του  $v_R$  υπολογίζεται το μέγεθος που λείπει χωρίς να χρειάζεται να βρεθεί ο παράγων συμπίεσότητας  $Z$ .

**Παράδειγμα**

Να υπολογιστεί η πίεση του υπέρθερμου ατμού νερού στη θερμοκρασία των  $400^\circ\text{C}$  όπου έχει ειδικό όγκο  $v = 0,02641 \left( \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right)$ , χρησιμοποιώντας :

- την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων
- το γενικευμένο διάγραμμα συμπίεσότητας

Να συγκριθούν τα αποτελέσματα με την πραγματική τιμή της πίεσης, η οποία είναι  $10 \text{ MPa}$  [=  $100 \text{ (bar)}$ ] και να υπολογιστεί το σφάλμα της κάθε τιμής της πίεσης.

**Λύση**

Από τον ΠΙΝΑΚΑ Α1 - 11<sup>ο</sup> ΜΕΡΟΣ είναι :

$$R_1 = 0,4615 \left( \frac{kJ}{kg \cdot K} \right) = 0,4615 \left( \frac{kPa \cdot m^3}{kg \cdot K} \right) = 0,4615 \cdot 10^{-3} \left( \frac{MPa \cdot m^3}{kg \cdot K} \right)$$

$$T_{κρίσιμη} = 647,3 (K) \quad , \quad P_{κρίσιμη} = 22,09 (MPa) = 22,09 \times 10^{-3} (kPa)$$

**A.** από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων προκύπτει :

$$p = \frac{R_1 \cdot T}{\nu} = \frac{0,4615 \cdot 10^{-3} \left( \frac{MPa \cdot m^3}{kg \cdot K} \right) \cdot (400 + 273,15)(K)}{0,02641 \left( \frac{m^3}{kg} \right)} = 11,763 (MPa)$$

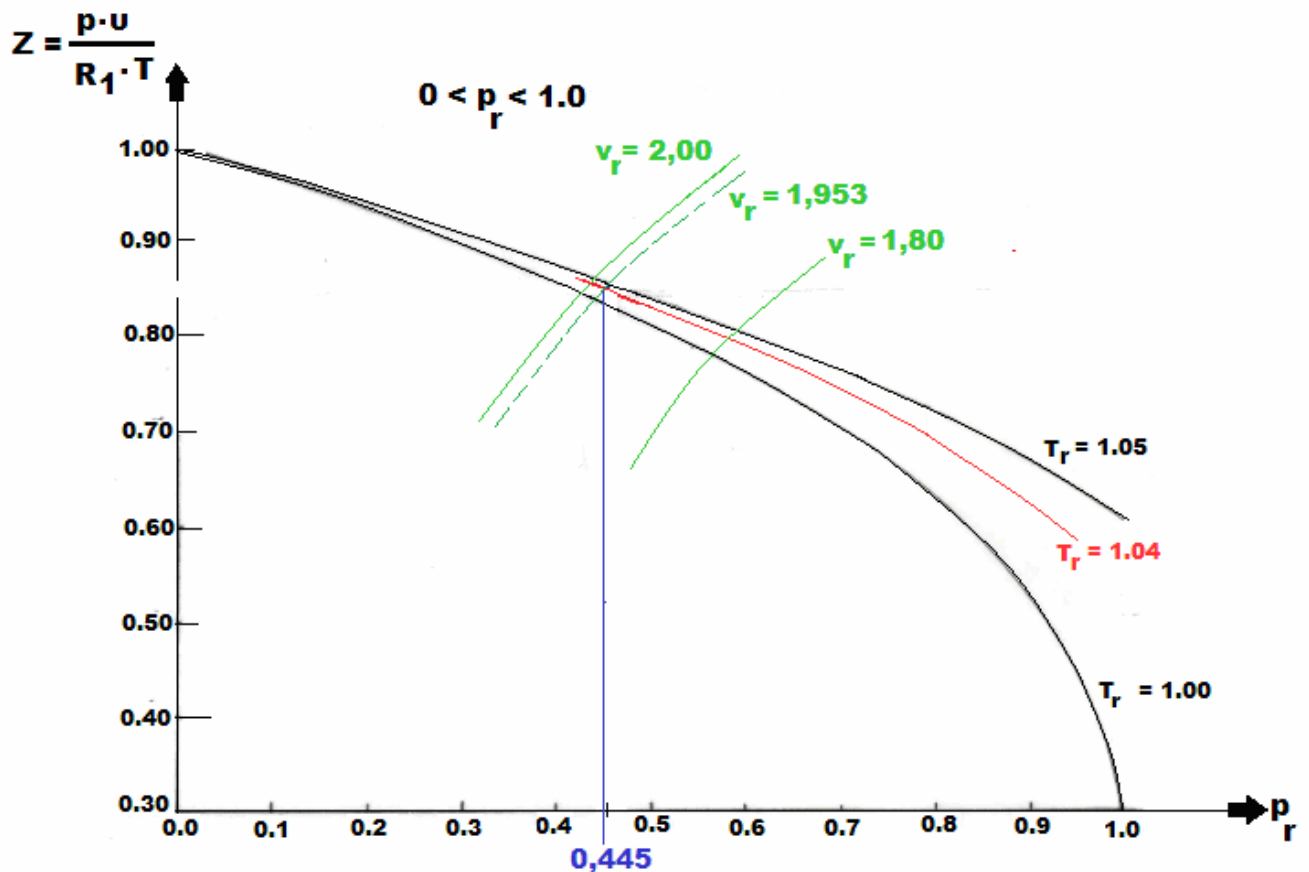
$$\text{Το σφάλμα στην περίπτωση αυτή είναι : } \frac{11,763 - 10}{10} = 0,176 = 17,6 \%$$

**B.** Για τον υπολογισμό της πίεσης του διαγράμματος συμπεστότητας, αντί να υπολογιστεί ο παράγων συμπεστότητας  $Z$ , μπορεί να υπολογιστεί ο ανηγμένος ειδικός όγκος του οποίου καμπύλες υπάρχουν στο διάγραμμα συμπεστότητας. Επομένως χρειάζονται η ανηγμένη θερμοκρασία και ο ανηγμένος ειδικός όγκος :

$$\text{Ανηγμένη θερμοκρασία... : } T_r = \frac{T}{T_{κρίσιμη}} = \frac{(400 + 273,15)(K)}{647,3(K)} = 1,0399 \cong 1,04$$

$$\nu_R = \frac{\nu}{\frac{R_1 \cdot T_{κρίσιμη}}{P_{κρίσιμη}}} = \frac{0,02641 \left( \frac{m^3}{kg} \right)}{\frac{0,4615 \left( \frac{kPa \cdot m^3}{kg \cdot K} \right) \cdot 647,3(K)}{22,09 \cdot 10^3 (kPa)}} = 1,953$$

Με την τιμή της ανηγμένης θερμοκρασίας  $T_r = 1,04$  και του ανηγμένου ειδικού όγκου  $\nu_R = 1,953$  ευρίσκεται στο διάγραμμα συμπεστότητας το σημείο τομής των δύο αντίστοιχων καμπυλών,



και προκύπτει στον άξονα των ανηγμένων πιέσεων  $p_r = 0,445$ , οπότε :

$$p_r = \frac{p}{p_{\text{κρίσιμη}}} \Rightarrow p = p_r \times p_{\text{κρίσιμη}} = 0,445 \times 22,09 \text{ (MPa)} = 9,83 \text{ (MPa)}$$

Το σφάλμα στην περίπτωση αυτή είναι :  $\frac{10 - 9,83}{10} = 0,017 = 1,7 \%$ .

**ΣΗΜ.** έχει αποδειχθεί ότι για πιέσεις μικρότερες από 10 kPa (ανεξάρτητα από την τιμή της θερμοκρασίας) ο ατμός νερού μπορεί να αντιμετωπισθεί ως ιδανικό αέριο με σφάλμα μικρότερο του 0,1 %. Για τιμές της πίεσης μεγαλύτερες των 10 kPa η προσέγγιση επιφέρει μεγάλο σφάλμα (και μεγαλύτερο του 100 %) ειδικά στην περιοχή του κρίσιμου σημείου και της καμπύλης κορεσμένου ατμού.

Πάντως, σε όλες τις περιπτώσεις, οι τιμές των μεγεθών για τον ατμό νερού λαμβάνονται από τους αντίστοιχους πίνακες που δίδουν τις πραγματικές τιμές και όχι τιμές από προσέγγιση.



**ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ****(Άλλες καταστατικές εξισώσεις)**

Η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων ισχύει κάτω από συγκεκριμένες προϋποθέσεις. Τα πραγματικά αέρια αποκλίνουν από την ιδανική συμπεριφορά με τον παράγοντα συμπίεστικότητας να αποτελεί ένα μέτρο απόκλισης.

Η συμπεριφορά των πραγματικών αερίων μπορεί να περιγραφεί με περισσότερη ακρίβεια, χρησιμοποιώντας άλλες καταστατικές εξισώσεις, με τις οποίες μπορεί να αναπαρασταθεί με ακρίβεια η συμπεριφορά (p, V, T) των ουσιών για μια σχετικά μεγάλη περιοχή καταστάσεων χωρίς περιορισμούς και στις οποίες λαμβάνονται υπ' όψιν οι παράγοντες για τους οποίους το αέριο απομακρύνεται από την ιδανική συμπεριφορά.

**1. Καταστατική Εξίσωση Van der Waals**

Η εξίσωση  $p \times V = n \times R \times T$  είναι ακριβής μόνο για τα ιδανικά (ή τέλεια) αέρια που (εάν υπήρχαν) θα έπρεπε να ικανοποιούν τις συνθήκες της θεωρίας και των σχετικών νόμων.

Ειδικότερα, θα έπρεπε να διαθέτουν μόρια τα οποία ευρίσκονται πάντοτε σε διαρκή ακανόνιστη κίνηση, απείρως μικρά σε σχέση με την ελεύθερη κίνησή τους (δηλαδή πολύ μεγάλη απόσταση μεταξύ των μορίων σε σχέση με τη διάμετρο των μορίων) και αμοιβαίες δυνάμεις έλξης μηδενικές δηλαδή μηδενική συνοχή.

Σε ένα πραγματικό αέριο αυτές οι συνθήκες δεν ικανοποιούνται και είναι προφανές ότι όλος ο όγκος που καταλαμβάνεται από το αέριο δεν είναι διαθέσιμος για τις μοριακές κινήσεις. Ο όγκος που καταλαμβάνουν τα μόρια, παρ' ότι είναι πολύ μικρός, είναι πάντοτε αξιοσημείωτος.

Υπό ορισμένες συνθήκες (υψηλές τιμές της πυκνότητας) δεν μπορεί να αγνοηθεί το γεγονός ότι τα μόρια καταλαμβάνουν ένα μέρος του όγκου που διατίθεται για το αέριο, καθώς επίσης ότι η εμβέλεια των μοριακών δυνάμεων είναι μεγαλύτερη από το μέγεθος του μορίου.

Από τα  $22.400 \text{ cm}^3$  που καταλαμβάνει το γραμμομόριο (= ποσότητα του στοιχείου σε γραμμάρια και είναι ίση με τον αριθμό που δίνει τη μοριακή μάζα, δηλαδή το μοριακό βάρος) ενός οποιουδήποτε αερίου στις κανονικές συνθήκες, μόνο τα 7 αντιστοιχούν στον όγκο των μορίων. Επομένως, εάν χρειάζεται να υπολογισθεί η μείωση του όγκου εξ αιτίας της αύξησης της πίεσης επί του αερίου, πρέπει να αφαιρεθεί από τον όγκο που καταλαμβάνει το αέριο, ο αντίστοιχος όγκος των μορίων του.

Οι ελκτικές δυνάμεις των μορίων εξασκούνται με τρόπο ώστε να αντιστέκονται στην εκτόνωση του αερίου και επομένως η δράση τους προστίθεται στην πίεση που ασκείται στο αέριο. Για την απομάκρυνση των μορίων απαιτείται και κάποιο εσωτερικό έργο κατά των δυνάμεων συνοχής.

Η έλξη που ένα μόριο υφίσταται από τα υπόλοιπα μόρια που το περιβάλλουν εξαρτάται από τον αριθμό και από την απόσταση των μορίων.

Συγκεκριμένα, η έλξη αυτή αυξάνεται με τον αριθμό των μορίων και με τη μείωση της μεταξύ τους απόστασης. Αυτή λοιπόν η δύναμη έλξης εξαρτάται από την πυκνότητα του αερίου για τους δύο προαναφερόμενους λόγους, οπότε μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι ευθέως ανάλογη με το τετράγωνο της πυκνότητας.

Συνεπάγεται ότι η έλξη μεταξύ των μορίων μπορεί να θεωρηθεί αντιστρόφως ανάλογη με το τετράγωνο του όγκου που καταλαμβάνει το αέριο.



Έγιναν πολλές προσπάθειες ώστε να ευρεθεί μια εξίσωση που να εκφράζει τη συμπεριφορά ενός πραγματικού αερίου και να είναι ανάλογο της καταστατικής εξίσωσης των Ι.Α.

Αναφέρεται εδώ η εξίσωση που προτάθηκε το 1873 από τον J.D. Van der Waals, στην οποία υπάρχουν δυο σταθερές που μπορούν να υπολογιστούν από τις τιμές πίεσης και θερμοκρασίας στο κρίσιμο σημείο.

### ΔΙΟΡΘΩΤΙΚΟΣ ΟΡΟΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΟΓΚΟ ( $b$ )

Ο συλλογισμός του Van der Waals βασίστηκε στο γεγονός ότι επειδή τα μόρια του αερίου καταλαμβάνουν μικρό αλλά περιορισμένο όγκο, ο όγκος που αυτά τα μόρια έχουν στη διάθεσή τους για να κινούνται είναι μικρότερος από τον πραγματικό όγκο του δοχείου που τα περιέχει, οπότε έπρεπε να αφαιρεθεί ένας όρος από τον όγκο  $V_r$  του μορίου.

Εάν τα μόρια παρομοιαστούν με μικρές σφαίρες διαμέτρου  $d$ , τότε αυτή η διάμετρος θα αντιστοιχεί στην απόσταση μεταξύ των κέντρων των μορίων όπου εμφανίζονται ισχυρές κρουστικές δυνάμεις. Κατά την κίνηση ενός μορίου το κέντρο του δεν μπορεί να πλησιάσει λιγότερο από  $d/2$  από ένα τοίχωμα ή λιγότερο από  $d$  από το κέντρο ενός άλλου μορίου. Επομένως ο πραγματικός όγκος που διατίθεται σε ένα μόριο είναι μικρότερος από τον όγκο που δοχείου μέσα στο οποίο ευρίσκεται και το πόσο μικρότερος είναι εξαρτάται από τον αριθμό των μορίων).

Οπότε είναι :  $V_r = V_i + n \cdot b$  (1) , όπου :

- $b$  = διορθωτική σταθερά η οποία αντιστοιχεί σε ( $\text{όγκο}/\text{mol}$ )
- $n$  = αριθμός των moles του αερίου
- $n \cdot b$  = ολικός όγκος των μορίων

Ο πραγματικός όγκος στη διάθεση των μορίων είναι :  $V_i = V_r - n \cdot b$

Στον παρακάτω πίνακα ο συντελεστής  $b$  είναι μεγαλύτερος για αέρια που έχουν μόρια με μεγαλύτερο όγκο :

Ουσία	$a$ ( $\text{L}^2 \text{ atm/mol}^2$ )	$b$ ( $\text{L/mol}$ )
<b>Ευγενή αέρια</b>		
Ήλιο, He	0,03412	0,02370
Νέον, Ne	0,2107	0,01709
Αργόν, Ar	1,345	0,03219
Κρυπτόν, Kr	2,318	0,03978
Ξένο, Xe	4,194	0,05105
<b>Άλλα αέρια</b>		
Υδρογόνο $\text{H}_2$	0,02444	0,02661
Οξυγόνο $\text{O}_2$	1,360	0,03183
Αζώτο $\text{N}_2$	1,390	0,03913
Μεθάνιο $\text{CH}_4$	2,253	0,04278
Διοξείδιο του άνθρακα $\text{CO}_2$	3,592	0,04267
Αμμωνία $\text{NH}_3$	4,170	0,03707
Νερό $\text{H}_2\text{O}$	5,464	0,03049
Αιθυλική αλκοόλη $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	12,02	0,08407

(Πηγή : FONDAMENTI DI CHIMICA, JAMES E. BRANDY – JHON R. HOLUM / ZANICHELLI)

Για να τροποποιηθεί ο νόμος των ιδανικών αερίων εξ αιτίας των μικρών ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των μορίων, ο Van der Waals θεώρησε ότι αυτές οι ελκτικές δυνάμεις επιβραδύνουν την κίνηση των μορίων και επομένως ελαττώνεται η δύναμη πρόσκρουσης αυτών στα τοιχώματα του δοχείου μειώνοντας την πίεση.

Επομένως, ο όρος της πίεσης πρέπει να αυξηθεί σε σχέση με την πίεση που μετριέται εξ αιτίας της ενδομοριακής δύναμης έλξης.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η δράση αυτή : η παρουσία μιας μικρής έλξης μεταξύ των μορίων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της πίεσης.



(Πηγή : FONDAMENTI DI CHIMICA, JAMES E. BRANDY - JHON R. HOLUM / ZANICHELLI)  
ΣΧΗΜΑ 37

Το αποτέλεσμα αυτό είναι ανάλογο με τη συγκέντρωση των μορίων ( $\frac{n}{V}$ ) με δύο τρόπους :

- 1.** μια αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων επιβραδύνει την κίνηση και η επιβράδυνση αυτή πρέπει να είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση. Οπότε αυξάνοντας τη συγκέντρωση οι κρούσεις γίνονται με μικρότερη δύναμη (**αποτέλεσμα μειωμένης δύναμης**).
- 2.** η συχνότητα (υπό την έννοια  $\left(\frac{\text{κρούσεις}}{\text{sec}}\right)$ ) εξέλιξης αυτού του φαινομένου αυξάνεται όσο αυξάνεται η συγκεντρωση των μορίων (**αποτέλεσμα συχνότητας**).

Οι δύο προηγούμενες δράσεις μπορούν να εκφραστούν ως εξής :

$$\text{Η πρώτη} : \approx \frac{n}{V}$$

$$\text{Η δεύτερη} : \approx \frac{n}{V}$$

Οπότε το συνολικό αποτέλεσμα  $\lambda$  (συνισταμένη δύναμη σε κάθε μόριο) στη μείωση της πίεσης είναι ανάλογο με το γινόμενο των δύο μεμονωμένων δράσεων :

$$\lambda \propto \left(\frac{n}{V}\right)^2,$$

και χρησιμοποιώντας μια σταθερά αναλογίας  $\alpha$ , η προηγούμενη σχέση μετατρέπεται στην εξίσωση :

**ΔΙΟΡΘΩΤΙΚΟΣ ΟΡΟΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ** (ή ενδοπίεση) =  $\frac{n^2}{V^2} \cdot a$

Ο διορθωτικός όρος της πίεσης πρέπει να αυξάνεται με τη μείωση του όγκου, όταν τα μόρια πλησιάζουν το ένα το άλλο, οπότε πρέπει να είναι αντιστρόφως ανάλογος με το τετράγωνο του όγκου.

Η πίεση του ιδανικού αερίου είναι το άθροισμα της πίεσης του πραγματικού αερίου  $p_i$  και του διορθωτικού όρου για την πίεση :

$$p_i = p_v + \frac{n^2}{V^2} \cdot a \quad (2)$$

Η τιμή της σταθεράς  $a$  εξαρτάται από τις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων ( αμοιβαία δύναμη έλξης των μορίων) οι οποίες συνεισφέρουν μια πρόσθετη ενεργό πίεση σαν αποτέλεσμα του συνωστισμού των μορίων καθώς αυτά ωθούνται από τα τοιχώματα του δοχείου, και η τιμή αυτή (όπως φαίνεται στις τιμές του προηγούμενου πίνακα) είναι πολύ μικρή για το ήλιο ενώ είναι πολύ μεγάλη για την αιθυλική αλκοόλη.

Οι εξισώσεις (1) και (2) εκφράζουν τις διορθωμένες σχέσεις για την πίεση και τον όγκο που ένα πραγματικό αέριο θα είχε εάν ήταν ιδανικό.

Η εξίσωση των ιδανικών αερίων  $p \times V = n \times R_1 \times T$  , χρησιμοποιώντας αυτούς τους δύο διορθωτικούς όρους μπορεί να γραφεί :

$$\left( p + \frac{n^2}{V^2} \cdot a \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R_1 \cdot T \quad \textbf{ΕΞΙΣΩΣΗ Van der Waals ΓΙΑ ΕΝΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟ ΑΕΡΙΟ}$$

Η εξίσωση Van der Waals στο όριο, είναι η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων,  $p v = n R T$  .

Όταν  $\frac{n}{V}$  είναι πολύ μικρό, τα μόρια είναι τόσο πολύ απομακρυσμένα, ώστε θεωρούνται αμελητέες αυτές οι διορθώσεις.

Οι σταθερές  $a$  και  $b$  (σταθερές Van der Waals) μπορούν να υπολογιστούν για ένα συγκεκριμένο αέριο με μια σειρά μετρήσεων των  $p, V, T$  σε διάφορες συνθήκες. Στη συνέχεια πραγματοποιούνται υπολογισμοί ώστε να επαληθευτεί ποιες από τις τιμές αυτές των σταθερών που υπολογίζονται από την εξίσωση του Van der Waals πλησιάζουν τις τιμές των προηγούμενων μετρήσεων.

Η χρησιμότητα των σταθερών του Van der Waals είναι ότι παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τις διαστάσεις των μορίων και με τις έλξεις μεταξύ αυτών.

**Χρήση καταστατικής εξίσωσης Van der Waals :** η εξίσωση μπορεί να γραφεί σε δύο μορφές, ανάλογα με τις μονάδες , δηλαδή :

**1.** η εξίσωση γράφεται ως :  $\left( p + \frac{a}{v^2} \right) \cdot (v - b) = R_1 \cdot T$  , για μονάδα συστήματος , όπου :

$v$  = ειδικός όγκος του υπό εξέταση αερίου

$R_1$  = σταθερά του υπό εξέταση αερίου

$$a = \frac{27 \cdot R_1^2 \cdot T_{\text{κρίσιμη}}^2}{64 \cdot p_{\text{κρίσιμη}}}, \quad b = \frac{R_1 \cdot T_{\text{κρίσιμη}}}{8 \cdot p_{\text{κρίσιμη}}}$$

Οι σταθερές είναι εκπεφρασμένες στις εξής μονάδες :

$$a \left[ \frac{\text{kPa} \cdot \text{m}^6}{(\text{kg})^2} \right], \quad b = \left( \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right)$$

**2.** η εξίσωση γράφεται ως :  $\left( p + \frac{a}{v^2} \right) \cdot (\bar{v} - b) = \bar{R} \cdot T$ , για μονάδα συστήματος, θεωρώντας :

$\bar{v}$  = γραμμομοριακός όγκος =  $\frac{V}{n}$  = όγκος που αναλογεί στα μόρια 1 mol ιδανικού αερίου και υπολογίζεται από την :  $\bar{v} = v \cdot (\text{γραμμομοριακή μάζα} = MB)$

$\bar{R}$  = παγκόσμια σταθερά

$$a = \frac{27 \cdot \bar{R}^2 \cdot T_{\text{κρίσιμη}}^2}{64 \cdot p_{\text{κρίσιμη}}}, \quad b = \frac{\bar{R} \cdot T_{\text{κρίσιμη}}}{8 \cdot p_{\text{κρίσιμη}}}$$

Οι τιμές  $T_{\text{κρίσιμη}}$ ,  $p_{\text{κρίσιμη}}$  δίδονται στον ΠΙΝΑΚΑ Α1 - 11<sup>ο</sup> ΜΕΡΟΣ

**Οι σταθερές είναι εκπεφρασμένες στις εξής μονάδες :**

$$a \left( \frac{\text{m}^6 \cdot \text{Pa}}{\text{mol}^2} \right), \quad b \left( \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)$$

**ΣΗΜ, 1 :** οι μονάδες της σταθεράς  $a$  δίδονται και σε  $a \left( \frac{\text{J} \cdot \text{m}^3}{\text{mol}^2} \right)$ , διότι :

$$\left( \frac{\text{m}^6 \cdot \text{Pa}}{\text{mol}^2} \right) = \frac{\text{m}^6 \cdot \frac{\text{N}}{\text{m}^2}}{\text{mol}^2} = \frac{\text{m}^4 \cdot \text{N}}{\text{mol}^2} = \frac{\text{m}^4 \cdot \frac{\text{J}}{\text{m}}}{\text{mol}^2} = \frac{\text{J} \cdot \text{m}^3}{\text{mol}^2}$$

**ΣΗΜ. 2** η εξίσωση του Van der Waals **μπορεί να επιλυθεί ως προς p** για τον υπολογισμό της πίεσης σε συνάρτηση της θερμοκρασίας και του ειδικού όγκου, **ή ως προς T** για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας σε συνάρτηση της πίεσης και του ειδικού όγκου :

$$1. \text{ ως προς πίεση : } p = \frac{R_1 \cdot T}{(v-b)} - \frac{a}{v^2}$$

$$2. \text{ ως προς θερμοκρασία : } T = \frac{(v-b)}{R_1} \times \left( p + \frac{a}{v^2} \right)$$

**ΣΗΜ.** Αντίστοιχες προφανώς σχέσεις για πίεση και θερμοκρασία προκύπτουν εάν χρησιμοποιηθεί και επιλυθεί η εξίσωση του Van der Waals με γραμμομοριακό όγκο και παγκόσμια σταθερά.

## **2. Καταστατική Εξίσωση Beattie – Bridgeman**

Είναι μια καταστατική εξίσωση η οποία παρουσιάζει ικανοποιητική ακρίβεια για πυκνότητα έως  $0,80 \cdot \rho_{\text{κρίσιμη}}$ , όπου  $\rho_{\text{κρίσιμη}}$  είναι η πυκνότητα της ουσίας στο κρίσιμο σημείο.

Στην εξίσωση αυτή περιέχονται 5 (πέντε) συντελεστές οι οποίοι υπολογίζονται πειραματικά, οι οποίοι είναι :

$A_0, a, B_0, b, c$

Η καταστατική εξίσωση δίνει την πίεση και είναι :

$$p = \frac{\bar{R} \cdot T}{v^2} \cdot \left( 1 - \frac{c}{v \cdot T^3} \right) \cdot \left[ \left( \bar{v} \right) + B \right] - \frac{A}{v^2}, \text{ όπου : } \bar{v} = v \cdot (\text{γραμμομοριακή μάζα} = MB)$$

οι σταθερές της εξίσωσης είναι :

$$A = A_0 \cdot \left( 1 - \frac{a}{v} \right), \quad B = B_0 \cdot \left( 1 - \frac{b}{v} \right), \text{ και τιμές των σταθερών δίδονται στον παρακάτω πίνακα :}$$

	$A_0$	$a$	$B_0$	$b$	$c$
Αέρας	131,844	0,01931	0,04611	-0,001101	$4,34 \times 10^4$
Αργόν	130,7802	0,02328	0,03931	0,0	$5,99 \times 10^4$
Διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ )	507,2836	0,07132	0,10476	0,07235	$6,60 \times 10^5$
Ήλιο (He)	2,1886	0,05984	0,01400	0,0	40
Υδρογόνο ( $H_2$ )	20,0117	-0,00506	0,02096	-0,04359	504
Αζωτο ( $N_2$ )	136,2315	0,02617	0,05046	-0,00691	$4,20 \times 10^4$
Οξυγόνο ( $O_2$ )	151,0857	0,02562	0,04624	0,004208	$4,80 \times 10^4$

[Yunus A. Gengel / Mc Graw-Hill, 2005, Appendice A, Tabella A.12]

Είναι :  $p$  (kPa) ,  $\bar{v}$   $\left(\frac{m^3}{kmol}\right)$  ,  $T$  (K) ,  $\bar{R}$  = παγκόσμια σταθερά = 8,314  $\left(\frac{kPa \cdot m^3}{kmol \cdot K}\right)$

Οι σταθερές είναι εκπεφρασμένες στις παρακάτω μονάδες :

$$A_0 \left(\frac{kPa \cdot m^6}{kmol^2}\right) , a \left(\frac{m^3}{kmol}\right) , B_0 \left(\frac{m^3}{kmol}\right) , b \left(\frac{m^3}{kmol}\right) , c \left(\frac{m^3 \cdot K^3}{kmol}\right)$$

### **3. Καταστατική Εξίσωση Benedict – Webb – Rubin**

Οι Benedict , Webb και Rubin επεξεργάστηκαν την εξίσωση των Beattie – Bridgeman και την επαναδιατύπωσαν χρησιμοποιώντας 8 σταθερές , οι οποίες είναι :

$A_0$  ,  $B_0$  ,  $C_0$  ,  $a$  ,  $\alpha$  ,  $\gamma$  ,  $c$  ,  $b$  και η εξίσωση είναι :

$$p = \frac{\bar{R} \cdot T}{\bar{v}} + \left( B_0 \cdot \bar{R} \cdot T - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \cdot \frac{1}{\bar{v}^2} + \frac{b \cdot \bar{R} \cdot T - a}{\bar{v}^3} + \frac{a \cdot \alpha}{\bar{v}^6} + \frac{c}{\bar{v}^3 \cdot T^2} \cdot \left( 1 + \frac{\gamma}{\bar{v}^2} \right) \cdot e^{-\gamma/\bar{v}^2}$$

**Όπου :**  $p$  (kPa) ,  $\bar{v}$   $\left(\frac{m^3}{kmol}\right)$  ,  $T$  (K) ,  $\bar{R}$  = παγκόσμια σταθερά = 8,314  $\left(\frac{kPa \cdot m^3}{kmol \cdot K}\right)$

Και τιμές των σταθερών της εξίσωσης , δίδονται στον παρακάτω πίνακα :

	$\alpha$	$A_0$	$b$	$B_0$	$c$	$C_0$	$\alpha$	$\gamma$
n-Βουτάνιο ( $C_4H_{10}$ )	190,68	1021,6	0,039998	0,12436	$3,205 \times 10^7$	$1,006 \times 10^8$	$1,101 \times 10^{-3}$	0,0340
Διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ )	13,86	277,30	0,007210	0,04991	$1,511 \times 10^6$	$1,404 \times 10^7$	$8,470 \times 10^{-5}$	0,00539
Μονοξείδιο του άνθρακα ( $CO$ )	3,71	135,87	0,002632	0,05454	$1,054 \times 10^5$	$8,673 \times 10^5$	$1,350 \times 10^{-4}$	0,0060
Μεθάνιο ( $CH_4$ )	5,00	187,91	0,003380	0,04260	$2,578 \times 10^5$	$2,286 \times 10^6$	$1,244 \times 10^{-4}$	0,0060
Άζωτο ( $N_2$ )	2,54	106,73	0,002328	0,04074	$7,379 \times 10^4$	$8,164 \times 10^5$	$1,272 \times 10^{-4}$	0,0053

[Yunus A. Gengel / Mc Graw-Hill, 2005, Appendice A, Tabella A.12]

Οι σταθερές είναι εκπεφρασμένες στις παρακάτω μονάδες :

$$a \left( \frac{kJ \cdot m^3}{kmol^2} \right), A_0 (kPa), b \left( \frac{m^3}{kmol} \right), B_0 \left( \frac{kmole}{m^3} \right),$$

$$c \left( \frac{kJ \cdot (m^3)^2 K^2}{kmol^3} \right), C_0 (kPa \cdot K^2), \alpha \left( \frac{kJ \cdot (m^3)^4}{kmol^4} \right), \gamma \left( \frac{m^3}{kmol} \right)^2$$

[ H.W.Cooper and J.C.Gold frank , *Hydrocarbon Procesing* 46(12)141(1967) ]

### Παράδειγμα

Να υπολογιστεί η πίεση του αζώτου σε θερμοκρασία 150 K έχει ειδικό όγκο  $0,041884 \left( \frac{m^3}{kg} \right)$  με

χρήση :

- α. εξίσωση καταστατικώς αερίων
- β. εξίσωση Van der Waals
- γ. εξίσωση Beattie – Bridgeman
- δ. εξίσωση Benedict – Webb – Rubin,

συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με την πραγματική τιμή της πίεσης που είναι 1000 kPa.

### Λύση

Από τον ΠΙΝΑΚΑ Α1 / 11<sup>ο</sup> ΜΕΡΟΣ είναι :

$$R_1 = 0,2968 \left( \frac{kJ}{kg \cdot K} \right) = 0,2968 \left( \frac{kPa \cdot m^3}{kg \cdot K} \right)$$

$$T_{κρίσιμη} = 126,2 (K) \quad , \quad P_{κρίσιμη} = 3,39 (MPa)$$

α. από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων προκύπτει :

$$p = \frac{R_1 \cdot T}{v} = \frac{0,2968 \left( \frac{kPa \cdot m^3}{kg \cdot K} \right) \cdot (150)(K)}{0,041884 \left( \frac{m^3}{kg} \right)} = 1063 (kPa)$$

Το σφάλμα στην περίπτωση αυτή είναι :  $\frac{1063 - 1000}{1000} = 0,063 = 6,3 \%$

**β. εξίσωση Van der Waals**

$$p = \frac{R_1 \cdot T}{(v-b)} - \frac{a}{v^2},$$

Οι σταθερές είναι :

$$a = \frac{27 \cdot R_1^2 \cdot T_{\text{κρίσιμη}}^2}{64 \cdot p_{\text{κρίσιμη}}} = \frac{27 \cdot (0,2968)^2 \left( \frac{\text{kPa} \cdot \text{m}^3}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right)^2 \cdot (126,2)^2 (\text{K})^2}{64 \cdot 3,39 \times 1000 (\text{kPa})} = 0,175 \left( \frac{\text{kPa} \cdot \text{m}^6}{\text{kg}^2} \right)$$

$$b = \frac{R_1 \cdot T_{\text{κρίσιμη}}}{8 \cdot p_{\text{κρίσιμη}}} = \frac{0,2968 \left( \frac{\text{kPa} \cdot \text{m}^3}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right) \cdot (126,2) (\text{K})}{8 \cdot 3,39 \cdot 1000 (\text{kPa})} = 1,381 \cdot 10^{-3} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right) = 0,001381 \left( \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right), \text{ οπότε}$$

$$p = \frac{R_1 \cdot T}{(v-b)} - \frac{a}{v^2} = \frac{0,2968 \left( \frac{\text{kPa} \cdot \text{m}^3}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right) \cdot (150) (\text{K})}{\left( 0,041884 \left( \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right) - 0,001381 \left( \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right) \right)} - \frac{0,175 \left( \frac{\text{kPa} \cdot \text{m}^6}{\text{kg}^2} \right)}{0,041884^2 \left( \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right)^2} = 999,421 (\text{kPa})$$

Το σφάλμα στην περίπτωση αυτή είναι :  $\frac{1000 - 999,421}{1000} = 0,00058 = 0,058 \%$

**γ. εξίσωση Beattie – Bridgeman**

$$p = \frac{\bar{R} \cdot T}{v^2} \cdot \left( 1 - \frac{c}{v} \cdot \frac{1}{T^3} \right) \cdot \left[ \left( \bar{v} \right) + B \right] - \frac{A}{v^2},$$

οι σταθερές της εξίσωσης είναι :

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

όπου :

$$\bar{R} = 8,314 \left( \frac{\text{kPa} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right) \text{ (παγκόσμια σταθερά αερίων)}$$



$$\bar{v} = v \cdot (\text{γραμμομοριακή μάζα} = MB) = 0,041884 \left( \frac{m^3}{kg} \right) \cdot 28,013 \left( \frac{kg}{kmol} \right) = 1,173 \left( \frac{m^3}{kmol} \right)$$

$$A_0 = 136,2315 \left( \frac{kPa \cdot m^6}{kmol^2} \right), \quad \alpha = 0,02617 \left( \frac{m^3}{kmol} \right), \quad B_0 = 0,05046 \left( \frac{m^3}{kmol} \right)$$

$$b = -0,00691 \left( \frac{m^3}{kmol} \right), \quad c = 4,20 \times 10^4 \left( \frac{m^3 \cdot K^3}{kmol} \right),$$

Οι σταθερές της εξίσωσης είναι :

$$A = A_0 \cdot \left( 1 - \frac{a}{v} \right) = 136,2315 \cdot \left( 1 - \frac{0,02617}{1,173} \right) = 133,192$$

$$B = B_0 \cdot \left( 1 - \frac{b}{v} \right) = 0,05046 \cdot \left( 1 - \frac{-0,00691}{1,173} \right) = 0,0507$$

Είναι :

$$p = \frac{\bar{R} \cdot T}{v^2} \cdot \left( 1 - \frac{c}{v \cdot T^3} \right) \cdot \left[ (\bar{v}) + B \right] - \frac{A}{v^2} =$$

$$\frac{8,314 \cdot 150}{(1,173)^2} \cdot \left( 1 - \frac{4,2 \times 10^4}{1,173 \cdot (150)^3} \right) \cdot \left[ (1,173) + 0,0507 \right] - \frac{133,192}{(1,173)^2} = 1000,6 \text{ (kPa)}$$

Το σφάλμα στην περίπτωση αυτή είναι :  $\frac{1000,6 - 1000}{1000} = 0,0006 = 0,06 \%$  αμελητέο σφάλμα

#### δ. εξίσωση Benedict – Webb – Rubin

$$p = \frac{\bar{R} \cdot T}{v} + \left( B_0 \cdot \bar{R} \cdot T - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \cdot \frac{1}{v^2} + \frac{b \cdot \bar{R} \cdot T - a}{v^3} + \frac{a \cdot \alpha}{v^6} + \frac{c}{v^3 \cdot T^2} \cdot \left( 1 + \frac{\gamma}{v^2} \right) \cdot e^{-\gamma/v^2}$$

$$A_0 = 106,73 \text{ (kPa)}, \quad B_0 = 0,04074 \left( \frac{kmol}{m^3} \right), \quad C_0 = 8,164 \times 10^5 \text{ (kPa} \cdot K^2), \quad a = 2,54 \left( \frac{kJ \cdot m^3}{kmol^2} \right)$$

$$\alpha = 1,272 \times 10^{-4} \left( \frac{kJ \cdot (m^3)^4}{kmol^4} \right), \quad \gamma = 0,0053 \left( \frac{m^3}{kmol} \right)^2$$

$$c = 7,379 \times 10^4 \left( \frac{kJ \cdot (m^3)^2 K^2}{kmol^3} \right), \quad b = 0,002328 \left( \frac{m^3}{kmol} \right)$$

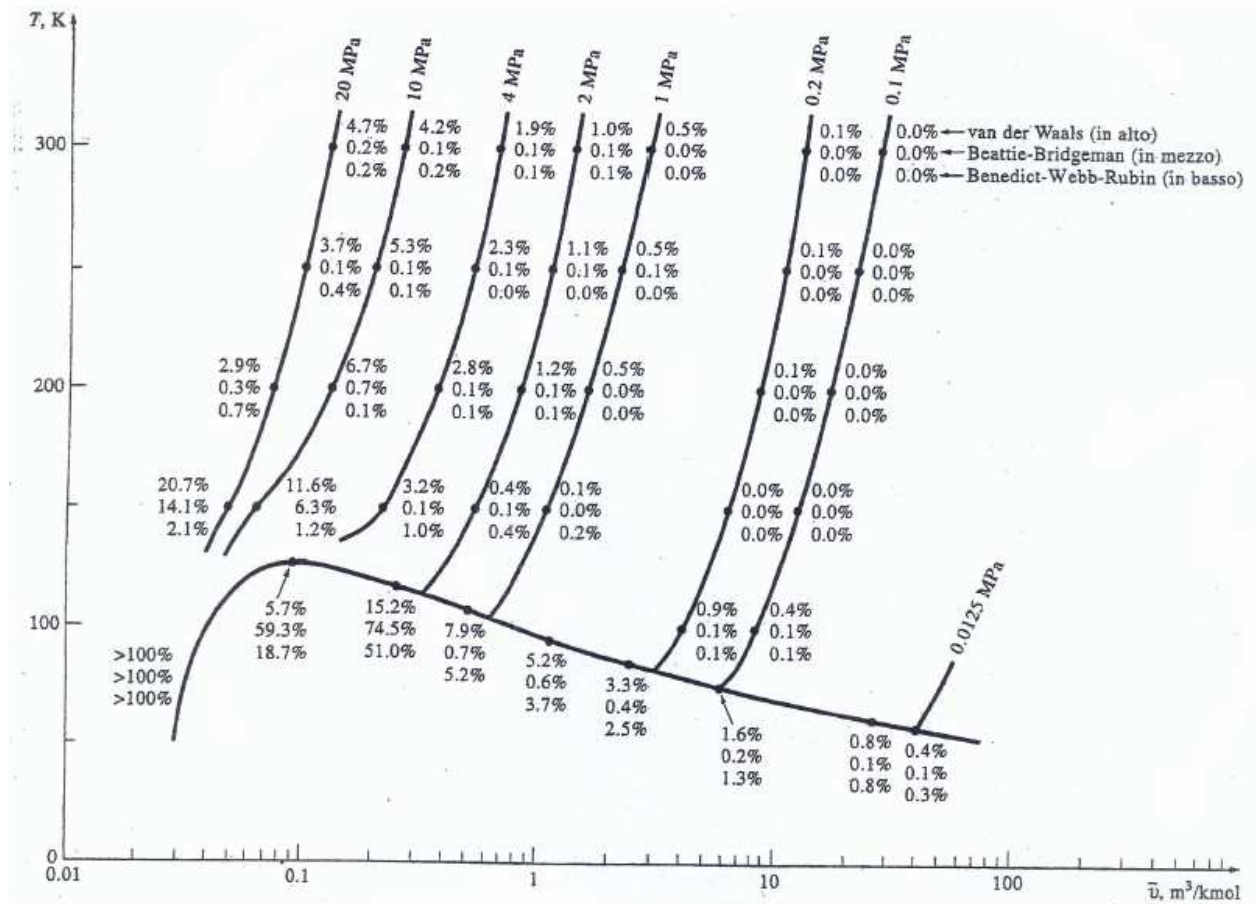
$$\bar{R} = 8,314 \left( \frac{kPa \cdot m^3}{kmol \cdot K} \right), \quad \bar{v} = 0,041884 \left( \frac{m^3}{kg} \right) \cdot 28,013 \left( \frac{kg}{kmol} \right) = 1,173 \left( \frac{m^3}{kmol} \right)$$

Αντικαθιστώντας, προκύπτει :  $p = 973,22 \text{ kPa}$

Το σφάλμα στην περίπτωση αυτή είναι :  $\frac{1000 - 973,2}{1000} = 0,026 = 2,6 \%$

**ΣΗΜΕΙΩΣΗ 1**

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η σύγκριση των καταστατικών εξισώσεων που περιγράφησαν.



[Yunus A. Gengel / Mc Graw-Hill, 2005, Capitolo 2, pag. 48

Είναι χρήσιμο να επισημανθεί ότι οι καταστατικές που περιγράφησαν, ισχύουν για ουσίες στη αέρια φάση και συνεπώς δεν μπορούν να εφαρμοστούν για υγρά ή σύστημα υγρού –ατμού.

**ΣΗΜΕΙΩΣΗ 2**

Αναφέρονται δύο ακόμα καταστατικές εξισώσεις :

**1. Καταστατική εξίσωση Bethelot**

$$p = \frac{\bar{R} \cdot T}{(\bar{v} - b)} - \frac{a}{\bar{v}^2} \cdot \frac{1}{T}, \text{ και οι σταθερές υπολογίζονται από :}$$

$$a = \frac{27 \cdot \bar{R}^2 \cdot T_{\text{κρίσιμη}}^2}{64 \cdot p_{\text{κρίσιμη}}}, \quad b = \frac{\bar{R} \cdot T_{\text{κρίσιμη}}}{8 \cdot p_{\text{κρίσιμη}}}$$

(Applied Thermodynamics, Onkar Singh, NEW AGE, THIRD EDITION, NEW AGE INTERNATIONAL Publisher)

**2. Καταστατική εξίσωση Redlich - Kwong**

$$p = \frac{\bar{R} \cdot T}{(\bar{v} - b)} - \frac{a}{\bar{v}} \cdot \frac{1}{(\bar{v} + b)\sqrt{T}}, \text{ και οι σταθερές υπολογίζονται από :}$$

$$a = 0,4278 \cdot \left( \frac{\bar{R}^2 \cdot T_{\text{κρίσιμη}}^{2,5}}{p_{\text{κρίσιμη}}} \right), \quad b = 0,08664 \cdot \left( \frac{\bar{R} \cdot T_{\text{κρίσιμη}}}{p_{\text{κρίσιμη}}} \right)$$

(Applied Thermodynamics, Onkar Singh, NEW AGE, THIRD EDITION, NEW AGE INTERNATIONAL Publisher)

Στις παραπάνω δύο Κ.Ε. είναι :

$$p \text{ (kPa)}, \quad \bar{v} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}} \right), \quad T \text{ (K)}, \quad \bar{R} = \text{παγκόσμια σταθερά} = 8,314 \left( \frac{\text{kPa} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right)$$

$$\bar{v} = v \cdot (\text{γραμμομοριακή μάζα} = \text{MB}) = \left( \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right) \cdot \left( \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right) = \left( \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}} \right)$$

Από τον ΠΙΝΑΚΑ Α1 / 11<sup>ο</sup> ΜΕΡΟΣ λαμβάνονται :

$$T_{\text{κρίσιμη}} \text{ (K)}, \quad p_{\text{κρίσιμη}} \text{ (MPa)}$$