

Ογκομετρικές Ιδιότητες Καθαρών Ουσιών

Το Κεφάλαιο αυτό έχει ως αντικείμενο μελέτης την ογκομετρική (pV_T) συμπεριφορά των καθαρών χημικών ουσιών. Στην αρχή παρουσιάζονται οι τρεις κύριες μορφές της ύλης (στερεή, υγρή, αέρια), γίνεται αναφορά στη μοριακή δομή τους και επεξηγείται ο κανόνας φάσεων του Gibbs για μη αντιδρώντα συστήματα. Μετά περιγράφεται η γενική μορφή της επιφάνειας pV_T και των προβολών αυτής στα επίπεδα pT , pV και Tv . Ακολουθούν οι ορισμοί του τριπλού σημείου, του κρίσιμου σημείου και των καταστάσεων υπόψυκτου υγρού, κορεσμένου υγρού, κορεσμένου ατμού, υγρού ατμού, υπέρθερμου ατμού και υπερχρίσιμου ρευστού. Και η ύλη του Κεφαλαίου ολοκληρώνεται με τους πίνακες ιδιοτήτων κορεσμένης, υπέρθερμης και υπόψυκτης κατάστασης.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ		ΣΕΛ
3-1	Φάσεις	74
3-2	Φυσικές Καταστάσεις της Ύλης	74
3-3	Μοριακή Θεώρηση Στερεών, Υγρών και Αερίων	75
3-4	Η έννοια της Καθαρής Ουσίας	77
3-5	Ο Κανόνας των Φάσεων για Μη Αντιδρώντα Συστήματα	78
3-6	Διαγράμματα Ογκομετρικών Ιδιοτήτων	81
3-7	Τριπλό Σημείο	86
3-8	Ογκομετρική Συμπεριφορά Καθαρών Ρευστών	87
3-9	Κρίσιμο Σημείο	90
3-10	Ειδικές Μορφές Καταστάσεων Καθαρού Ρευστού	92
3-11	Ποιότητα	97
3-12	Πίνακες Ιδιοτήτων	99
	Ανακεφαλαίωση	107
	Θέματα Σκέψης	109
	Ασκήσεις – Προβλήματα	110
	Προτεινόμενη Βιβλιογραφία	112

3-1 Φάσεις

Με τον όρο *φάση* αναφερόμαστε σε μια ορισμένη περιοχή του χώρου στην οποία κάθε εντατική ιδιότητα (όπως η θερμοκρασία και η πίεση) έχει την ίδια τιμή παντού, σε κάθε χρονική στιγμή. Μια τέτοια φάση ονομάζεται *ομοιόμορφη* ή *ομοιογενής*. Στο παρόν σύγγραμμα, οποτεδήποτε γίνεται αναφορά σε μια φάση, εννοείται ότι είναι *ομοιόμορφη*, εκτός αν καθορίζεται διαφορετικά. Εάν ένα σύστημα αποτελείται από μία μόνο *ομοιογενή φάση* ονομάζεται *ομοιογενές σύστημα*, ενώ αν αποτελείται από δύο ή περισσότερες ομοιογενείς φάσεις ονομάζεται *ετερογενές σύστημα*. Στα ετερογενή συστήματα, κάθε φάση ξεχωρίζει από τις υπόλοιπες με διακριτές διεπιφάνειες που ονομάζονται *όρια φάσης*. Για παράδειγμα, σε ένα σύστημα που αποτελείται από έναν κύβο πάγου σε υγρό νερό, υπάρχουν δύο ομοιογενείς φάσεις (στερεή και υγρή), οι οποίες διαχωρίζονται με την επιφάνεια του κύβου του πάγου. Η πίεση και η θερμοκρασία είναι οι ίδιες για τον πάγο και το νερό, αλλά οι δύο φάσεις είναι διακριτές, επειδή οι πυκνότητές τους (καθώς και άλλες ιδιότητες) είναι διαφορετικές. Στη διαχωριστική επιφάνεια των δύο φάσεων η πυκνότητα είναι ασυνεχής.

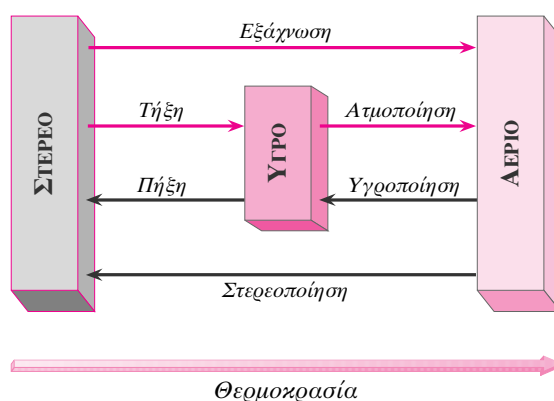
Στον παραπάνω ορισμό της φάσης, έχουν αγνοηθεί οι επιδράσεις βαρύτητας, ηλεκτρισμού, μαγνητισμού και επιφανειακής τάσης, επειδή αυτές θεωρούνται αμελητέες για τα περισσότερα από τα συνήθη προβλήματα της Θερμοδυναμικής. Όμως υπάρχουν και φυσικά προβλήματα για τα οποία δεν μπορεί να αγνοηθούν οι επιδράσεις δυνάμεων που προέρχονται από εξωτερικά πεδία. Για παράδειγμα, η πυκνότητα του αέρα μεταβάλλεται συνεχώς με το υψόμετρο και, επομένως, απαιτείται τροποποίηση του δοθέντος ορισμού της φάσης. Σύμφωνα με το νέο ορισμό, ο όρος *φάση* αναφέρεται σε μια ορισμένη ποσότητα ύλης στην οποία κάθε εντατική ιδιότητα Φ έχει την ίδια τιμή παντού ή η τιμή της Φ μεταβάλλεται συνεχώς από σημείο σε σημείο, σε κάθε χρονική στιγμή. Εκεί όπου η ιδιότητα Φ είναι ασυνεχής είναι και τα όρια της φάσης.

3-2 Φυσικές Καταστάσεις της Ύλης

Από την καθημερινή εμπειρία γνωρίζουμε ότι, κάτω από διαφορετικές συνθήκες, η ίδια χημική ουσία μπορεί να εμφανίζεται με τρεις διαφορετικές μορφές ή φάσεις: τη *στερεή* (s), την *υγρή* (ℓ) και την *αέρια* (g). Έτσι, π.χ. το H_2O παρουσιάζεται ως στερεό στον πάγο, ως υγρό στο νερό και ως αέριο στους υδρατμούς. Όλα τα υλικά σώματα μπορεί να εμφανιστούν και στις τρεις φάσεις, εκτός αν διασπώνται όταν θερμανθούν. Έτσι, π.χ. όταν θερμάνουμε το $CaCO_3$ παρατηρείται ότι, πριν η θερμοκρασία του φτάσει στο σημείο ώστε να συμβεί τήξη, τα μόρια του υλικού αυτού διασπώνται, μετατρέπονται σε μόρια CaO και μόρια CO_2 .

Κάθε φάση είναι ευσταθής μόνο για ορισμένες περιοχές τιμών θερμοκρασίας και πίεσης. Με μεταβολή των συνθηκών, υπό τις οποίες βρίσκεται ένα υλικό σώμα, είναι δυνατόν μια φάση αυτού να μετατραπεί σε άλλη. Αυτό επιτυγχάνεται είτε με θέρμανση είτε με ψύξη του σώματος. Στο Σχήμα 3-1 απεικονίζονται παραστατικά όλες οι δυνατές αλλαγές φάσης που μπορεί να υποστεί μια καθαρή χημική ουσία όταν θερμαίνεται υπό σταθερή πίεση.

- Η μετατροπή *στερεού* σε *υγρό* ονομάζεται *τήξη* και η αντίστροφη διεργασία *πήξη*.
- Η μετατροπή *υγρού* σε *αέριο* ονομάζεται *ατμοποίηση* και η αντίστροφη διεργασία *υγροποίηση* ή *συμπύκνωση*.
- Η *απευθείας* μετατροπή *στερεού* σε *αέριο*, δηλαδή χωρίς τη μεσολάβηση υγρής φάσης, ονομάζεται *εξάχνωση* και η αντίστροφη διεργασία *στερεοποίηση*.



Σχήμα 3-1 Οι διάφορες αλλαγές φάσης που μπορεί να υποστεί μια καθαρή χημική ουσία.

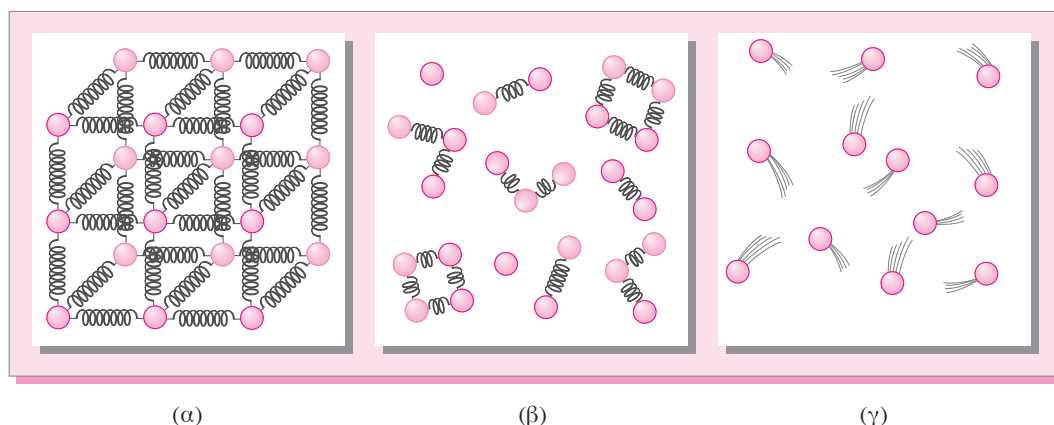
Κατά τις μεταβολές φάσης, η θερμοκρασία και η πίεση διατηρούνται σταθερές και οι τιμές τους εξαρτώνται η μία από την άλλη (δηλαδή, οι ιδιότητες αυτές είναι εξαρτημένες). Η θερμοκρασία στην οποία μια φάση καθαρής ουσίας μετατρέπεται σε άλλη ονομάζεται **θερμοκρασία** ή **σημείο μετατροπής**. Όμως περισσότερα για το θέμα αυτό θα αναφέρουμε στις §§3-6 και 3-7.

Αλλοτροπία: Όταν αναφερόμαστε στη φυσική κατάσταση των υλικών σωμάτων, σκεφτόμαστε συνήθως μία από τις τρεις κύριες φάσεις – τη στερεή, την υγρή ή την αέρια. Όμως υπάρχουν ορισμένα σώματα (στοιχεία ή χημικές ενώσεις) τα οποία μπορεί να εμφανίζονται σε δύο ή περισσότερες διαφορετικές μορφές στην ίδια κύρια φάση. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **αλλοτροπία**, τα δε αντίστοιχα σώματα **αλλότροπα***. Ένα παράδειγμα αλλότροπου στοιχείου είναι το θείο, το οποίο στις συνήθεις συνθήκες συναντάται στη στερεή φάση με δύο διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές, ως **μονοκλινές** και ως **ρομβικό**. Οι δύο αυτές αλλοτροπικές μορφές έχουν την ίδια χημική σύσταση, αυτή του καθαρού θείου (S_8), αλλά εκτός από την κρυσταλλική δομή τους, διαφέρουν και ως προς τις φυσικές ιδιότητες. Το διάγραμμα φάσεων για το θείο υπάρχει στο Σχήμα 3-5, μαζί με τα διαγράμματα φάσεων πέντε άλλων αλλότροπων σωμάτων (ηλίου, άνθρακα, σιδήρου, νερού και διοξειδίου του πυριτίου).

3-3 Μοριακή Θεώρηση Στερεών, Υγρών και Αερίων

Ως γνωστόν, η Κλασική Θερμοδυναμική ασχολείται με τη μακροσκοπική θεώρηση της ύλης, χωρίς να απαιτείται η γνώση της φύσης και των αλληλεπιδράσεων των μικροσκοπικών σωματιδίων από τα οποία αποτελείται η ύλη. Παρ' όλα αυτά, είναι χρήσιμο να γνωρίζει κανείς, έστω και στοιχειωδώς, τα μοριακά φαινόμενα των τριών φάσεων της ύλης. Έτσι, ας δούμε σε συντομία τα κύρια χαρακτηριστικά της δομής των στερεών, των υγρών και των αερίων από μοριακή άποψη.

* Το φαινόμενο της αλλοτροπίας των χημικών ενώσεων, οι οποίες εμφανίζονται σε περισσότερες από μία κρυσταλλικές μορφές, αναφέρεται συχνά και ως **πολυμορφισμός**, τα δε αντίστοιχα σώματα ως **πολύμορφα**. Ανάλογα με τον αριθμό των διαφορετικών κρυσταλλικών μορφών τους με τις οποίες εμφανίζονται τα πολύμορφα σώματα χαρακτηρίζονται ως **δίμορφα**, **τρίμορφα** κ.ο.κ.



Σχήμα 3-2 Διάταξη των μορίων στις τρεις κύριες φάσεις της ύλης: (α) στερεή, (β) υγρή και (γ) αέρια.

Στερεά: Τα υλικά στερεά σώματα είναι συνήθως κρυσταλλικά. Στην περίπτωση αυτή, τα δομικά συστατικά (άτομα, μόρια, ιόντα) είναι διευθετημένα σε μια τριδιάστατη διάταξη (πλέγμα), η οποία επαναλαμβάνεται σε όλη την έκταση του στερεού (Σχήμα 3-2α). Στη συζήτηση αυτή των στερεών, θα χρησιμοποιήσουμε τον όρο *μόρια*, αντί του γενικού όρου δομικά συστατικά, για να απλουστεύσουμε τη σύγκριση αυτών με τα υγρά και τα αέρια. Στα κρυσταλλικά στερεά, κάθε μόριο κατέχει ορισμένη θέση στο πλέγμα, στην οποία αναγκάζεται να παραμείνει, λόγω της επίδρασης των γειτονικών του μορίων. Στο πλέγμα του Σχήματος 3-2α, οι μοριακές αλληλεπιδράσεις παριστάνονται με τη μορφή ελατηρίων. Οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των μορίων είναι *απωστικές* όταν αυτά πλησιάζουν πολύ κοντά το ένα στο άλλο και *ελκτικές* όταν η μεταξύ τους απόσταση είναι μεγαλύτερη. Οι διαμοριακές δυνάμεις προέρχονται από διάφορα αίτια*, είναι δε ισχυρές, λόγω της σχετικά μικρής απόστασης μεταξύ των γειτονικών μορίων των στερεών. Υπό την επίδραση των δυνάμεων αυτών τα μόρια εκτελούν συνεχή παλινδρομική κίνηση γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους, αλλά το πλάτος της ταλάντωσης είναι μικρό, έτσι ώστε ένα μόριο να μην είναι ποτέ μακριά από τη θέση ισορροπίας του. Η ταχύτητα των μορίων κατά τη διάρκεια της ταλάντωσης, εξαρτάται από τη θερμοκρασία του στερεού. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, τα μόρια κινούνται με μεγαλύτερη ταχύτητα μέχρις ότου ένα μέρος των ελκτικών δυνάμεων αδυνατεί να τα επαναφέρει στις θέσεις ισορροπίας τους. Από το σημείο αυτό και μετά αρχίζει η κατάρρευση του πλέγματος και το υλικό από στερεό γίνεται υγρό.

Υγρά: Στην υγρή φάση, οι διαμοριακές αποστάσεις είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με εκείνες των στερεών. Όμως, αντίθετα με ότι συμβαίνει στα στερεά, τα μόρια των υγρών δε συγκροτούνται σε σταθερές θέσεις σε όλη την έκταση της υγρής φάσης, αλλά μικρά συσσωματώματα μορίων διατηρούν κάποια περιορισμένη τάξη στο εσωτερικό τους, παρόμοια με εκείνη της κρυσταλλικής δομής (Σχήμα 3-2β). Τα μικρά αυτά συσσωματώματα μορίων δεν παραμένουν σε σταθερές θέσεις, αλλά κινούνται συνεχώς το ένα ως προς το άλλο. Σημειώνεται ότι κατά τη μετατροπή ενός στερεού σε υγρό, οι αποστάσεις μεταξύ των μορίων αυξάνονται ελαφρά, με το νερό να αποτελεί μια σπάνια εξαίρεση (διαστέλλεται κατά την πήξη του).

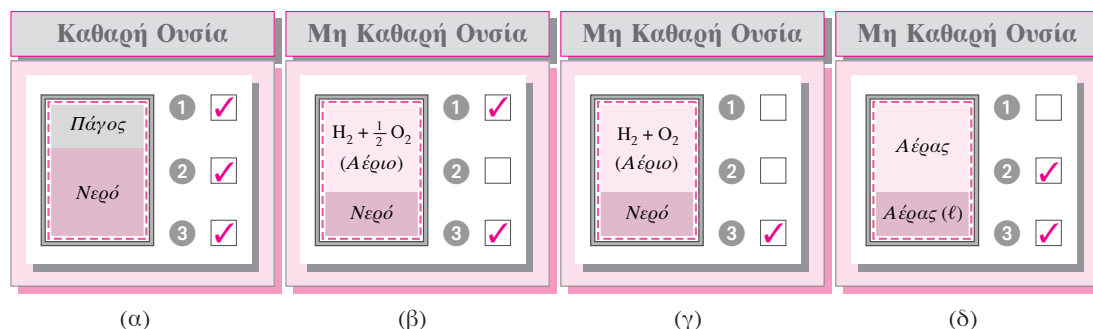
* Τα δομικά συστατικά του πλέγματος των κρυσταλλικών στερεών συγκροτούνται μεταξύ τους με ένα ή περισσότερα από τα εξής είδη δεσμών: *ιοντικό*, *ομοιοπολικό*, *μεταλλικό* και *δεσμό van der Waals*. Εκτός από τους τέσσερις αυτούς βασικούς δεσμούς, υπάρχουν επίσης δεσμοί ενδιάμεσου τύπου, όπως ο *δεσμός υδρογόνου*.

Αέρια: Στην αέρια φάση, οι αποστάσεις μεταξύ των μορίων είναι μεγάλες και, ως εκ τούτου, οι διαμοριακές δυνάμεις (δυνάμεις van der Waals) είναι σχετικά μικρές. Έτσι, στην αέρια φάση δεν υφίσταται η έννοια της τάξης των μορίων στο χώρο. Τα μόρια των αερίων βρίσκονται σε συνεχή, ακανόνιστη κίνηση προς όλες τις διευθύνσεις του χώρου (Σχήμα 3-2γ), συγκρουόμενα το ένα με το άλλο όπως, επίσης, και με τα τοιχώματα του δοχείου στο οποίο περιέχονται. Όταν τα αέρια βρίσκονται υπό μεγάλη αραιώση, οι διαμοριακές δυνάμεις είναι αμελητέες και όλα τα αέρια αποκτούν ιδιότητες *ιδανικού αερίου* (§4-2). Αντίθετα, όταν οι αποστάσεις μεταξύ των μορίων είναι σχετικά μικρές, οι διαμοριακές δυνάμεις μπορεί να είναι σημαντικές, οπότε το αέριο αποκτά πολύπλοκες ιδιότητες και, συνήθως, το χαρακτηρίζουμε ως *ατμό* (v).

3-4 Η Έννοια της Καθαρής Ουσίας

Ως *καθαρή ουσία* ορίζεται ένα θερμοδυναμικό σύστημα το οποίο είναι: (i) *ομοιογενές σε σύσταση*, (ii) *χημικά ομοιογενές* και (iii) *χημικά αμετάβλητο*. Για παράδειγμα, ένα σύστημα που αποτελείται από ένα χημικό στοιχείο (π.χ. υδρογόνο) ή μια χημική ένωση (π.χ. νερό) ικανοποιεί και τις τρεις αυτές προϋποθέσεις, συνεπώς, είναι καθαρή ουσία. Όμως μια καθαρή ουσία δεν είναι υποχρεωτικό να είναι κάποιο χημικό στοιχείο ή χημική ένωση. Καθαρή ουσία μπορεί να είναι και ένα μείγμα χημικών στοιχείων ή ενώσεων. Για να κατανοήσουμε καλύτερα την έννοια αυτή, ας δούμε ποιά είναι η ακριβής σημασία των τριών προϋποθέσεων που πρέπει να ικανοποιούνται ώστε ένα σύστημα να χαρακτηριστεί ως καθαρή ουσία, χρησιμοποιώντας ως παραδείγματα τα τέσσερα συστήματα που φαίνονται στο Σχήμα 3-3.

1 Ομοιογενές σε σύσταση: Η προϋπόθεση αυτή απαιτεί όπως η σύσταση κάθε τμήματος του συστήματος να είναι η ίδια με τη σύσταση κάθε άλλου τμήματος αυτού. Εδώ ο όρος "σύσταση" αναφέρεται στις σχετικές αναλογίες των χημικών στοιχείων στα οποία το δείγμα μπορεί να αναλυθεί, χωρίς να ενδιαφέρει ο τρόπος με τον οποίο τα στοιχεία αυτά είναι ενωμένα χημικά. Στο Σχήμα 3-3, το σύστημα (α), αποτελούμενο από πάγο και νερό, είναι ομοιογενές σε σύσταση, επειδή η αναλογία των ατόμων υδρογόνου και οξυγόνου είναι η ίδια (2 : 1) τόσο στον πάγο, όσο και στο νερό. Το ίδιο ισχύει και στο σύστημα (β), στο άνω τμήμα του οποίου περιέχεται αέριο μείγμα υδρογόνου και οξυγόνου υπό αναλογία 2 : 1 και στο κάτω τμήμα νερό. Το σύστημα (γ) δεν είναι ομοιογενές σε σύσταση, επειδή το υδρογόνο και το οξυγόνο βρίσκονται στο άνω τμήμα υπό αναλογία 1 : 1, αλλά στο κάτω τμήμα που περιέχει νερό η αναλογία τους είναι 2 : 1. Στο σύστημα (δ), το οποίο αποτελείται από μείγμα αέρα και υγρού αέρα, ο υγρός αέρας περιέχει μεγαλύτερο κλάσμα αζώτου απ' ότι ο αέρας στην αέρια φάση. Επομένως, το σύστημα αυτό δεν είναι ομοιογενές σε σύσταση.



Σχήμα 3-3 Χαρακτηρισμός θερμοδυναμικού συστήματος ως καθαρής ή μη καθαρής ουσίας.

② **Χημικά ομοιογενές:** Η προϋπόθεση αυτή απαιτεί όπως τα χημικά στοιχεία είναι χημικώς ενωμένα με τον ίδιο τρόπο σε όλα τα τμήματα του συστήματος. Από την εξέταση του Σχήματος 3-3 προκύπτει ότι το σύστημα (α) ικανοποιεί τη συνθήκη αυτή, αφού ο πάγος και το νερό αποτελούνται από όμοια μόρια (H_2O). Το ίδιο ισχύει και για το σύστημα (δ), στο οποίο τα συστατικά του (N_2 , O_2 , CO_2 , ...) βρίσκονται παντού με την ίδια χημική μορφή. Δε συμβαίνει όμως το ίδιο και με τα συστήματα (β) και (γ), αφού στο άνω τμήμα του συστήματος, το υδρογόνο και το οξυγόνο δεν είναι ενωμένα χημικά, ενώ στο κάτω τμήμα το υδρογόνο και το οξυγόνο είναι ενωμένα με τη μορφή νερού.

③ **Χημικά αμετάβλητο:** Η προϋπόθεση αυτή απαιτεί όπως η χημική σύσταση του συστήματος, δηλαδή, ο τρόπος με τον οποίο τα στοιχεία είναι ενωμένα χημικά, δε μεταβάλλεται με τον χρόνο. (Σημειώνεται ότι η προϋπόθεση (2) αναφέρεται σε μεταβολές ως προς *θέση*). Η προϋπόθεση αυτή ικανοποιείται εφόσον κατά τη διάρκεια της μελέτης του συστήματος δε συμβαίνουν χημικές αντιδράσεις. Έτσι, στο Σχήμα 3-3, τα συστήματα (α) και (δ) είναι χημικά αμετάβλητα. Τα δύο άλλα συστήματα μπορεί να είναι χημικά αμετάβλητα, αλλά μπορεί και να μην είναι (εάν το υδρογόνο και το οξυγόνο αντιδρούν προς σχηματισμό ατμού κατά τη διάρκεια της μελέτης τους). Εδώ δεχόμαστε ότι τα συστήματα (β) και (γ) είναι χημικά αμετάβλητα.

Συμπερασματικά, από τα τέσσερα συστήματα του Σχήματος 3-3, το μόνο που ικανοποιεί και τις τρεις προϋποθέσεις (ομοιογενές σε σύσταση, χημικά ομοιογενές και χημικά αμετάβλητο) είναι το σύστημα (α). Επομένως, μόνο το σύστημα αυτό είναι καθαρή ουσία.

3-5 Ο Κανόνας Φάσεων για Μη Αντιδρώντα Συστήματα

Ο κανόνας φάσεων διατυπώθηκε για πρώτη φορά από τον J. W. Gibbs το 1875. Εδώ θα περιοριστούμε στην παρουσίαση (χωρίς απόδειξη) του κανόνα αυτού με τη μορφή που εφαρμόζεται σε *μη αντιδρώντα* συστήματα σε *ισορροπία*, τα οποία δεν επηρεάζονται από εξωτερικά πεδία δυνάμεων (βαρύτητας, ηλεκτρικό, μαγνητικό) και φαινόμενα επιφανειακής τάσης*. Σύμφωνα με τον *κανόνα φάσεων του Gibbs*, η εντατική κατάσταση ισορροπίας ενός τέτοιου συστήματος, που περιέχει N συστατικά κατανεμημένα σε Φ φάσεις, μπορεί να καθορισθεί πλήρως από έναν αριθμό F ανεξάρτητων εντατικών ιδιοτήτων, αυθαίρετα επιλεγμένων, ο οποίος δίνεται από τη σχέση:

$$F = N - \Phi + 2 \quad (3-1)$$

Ο αριθμός F που υπολογίζεται από την εξίσωση (3-1) είναι γνωστός ως *βαθμοί ελευθερίας* (ή *μεταβλητότητα*) του συστήματος. Η ελάχιστη τιμή των βαθμών ελευθερίας ενός συστήματος είναι μηδέν. Όταν η μεταβλητότητα $F = 0$ το σύστημα ονομάζεται *αμετάβλητο* (ή *αμετάβολο*), όταν $F = 1$ *μονομεταβλητό*, όταν $F = 2$ *διμεταβλητό* κ.ο.κ. Για *αμετάβλητο* σύστημα, η εξίσωση (3-1) απλοποιείται στη σχέση:

$$\Phi = N + 2 \quad (3-2)$$

Η τιμή του Φ που υπολογίζεται από την εξίσωση (3-2) είναι ο *μέγιστος* αριθμός φάσεων που μπορεί να συνυπάρχουν σε ισορροπία σε ένα σύστημα το οποίο περιέχει N συστατικά. Για τη σωστή εφαρμογή του κανόνα φάσεων του Gibbs πρέπει να έχουμε υπόψη μας τις ακόλουθες παρατηρήσεις.

* Με τη δικαιολόγηση του κανόνα φάσεων του Gibbs για μη αντιδρώντα συστήματα όπως, επίσης, και την παρουσίαση της αντίστοιχης μορφής για αντιδρώντα συστήματα, θα ασχοληθούμε κατά τη μελέτη της ισορροπίας φάσεων και της ισορροπίας χημικών αντιδράσεων (Χημική Θερμοδυναμική).

- Ο κανόνας φάσεων του Gibbs δίνει τον αριθμό των μεταβλητών που πρέπει να καθοριστούν, αυθαίρετα, ώστε να προσδιοριστεί η εντατική, αλλά όχι και η εκτατική κατάσταση του συστήματος. Με άλλα λόγια, οι μεταβλητές αυτές επαρκούν στο να καθοριστεί πλήρως η κατάσταση *κάθε φάσης* του συστήματος, αλλά δεν είναι αρκετές ώστε να προσδιοριστεί και η ποσότητα αυτών. Έτσι, ο κανόνας φάσεων δίνει τις ίδιες πληροφορίες ανεξάρτητα από την ποσότητα κάθε φάσης που υπάρχει σε ισορροπία στο σύστημα, με την προϋπόθεση βέβαια ότι οι εντατικές ιδιότητες των επιμέρους φάσεων του συστήματος παραμένουν οι ίδιες.

- Για τον ορισμό του συστήματος, ως *ανεξάρτητες εντατικές ιδιότητες* επιλέγονται συνήθως η θερμοκρασία, η πίεση και τα κλάσματα μάζας ή τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών στις επιμέρους φάσεις του συστήματος. Να σημειωθεί ότι στις μεταβλητές σύστασης των πολυφασικών συστημάτων δεν μπορεί να περιληφθεί η ολική ή μέση σύσταση του ετερογενούς συστήματος.

- Όταν η ογκομετρική συμπεριφορά ενός μη αντιδρώντος συστήματος σε ισορροπία εξαρτάται και από μια άλλη μεταβλητή, π.χ. την επιφανειακή τάση, ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας του συστήματος που υπολογίζεται από την εξίσωση (3-1) πρέπει να αυξηθεί κατά ένα, δηλαδή:

$$F = N - \Phi + 3 \quad (3-3)$$

- Όταν μία από τις εντατικές ιδιότητες του συστήματος, π.χ. η πίεση, είναι καθορισμένη ή η επίδρασή της είναι αμελητέα (όπως συμβαίνει στα ετερογενή συστήματα που περιλαμβάνουν μόνο στερεές και υγρές φάσεις), ο διαθέσιμος αριθμός, F_δ , των βαθμών ελευθερίας του συστήματος είναι:

$$F_\delta = F - 1 \quad (3-4)$$

όπου F είναι η μεταβλητότητα του συστήματος που υπολογίζεται από την εξίσωση (3-1).

- Ο αριθμός των συστατικών N που εμφανίζεται στον κανόνα φάσεων του Gibbs, είναι ο *ελάχιστος* αριθμός των καθαρών χημικών ουσιών του συστήματος, οι οποίες συμμετέχουν στη δημιουργία των φάσεων και επαρκούν για τον πλήρη καθορισμό του αριθμού και της σύστασης αυτών. Ο ορισμός αυτός είναι εύκολο να εφαρμοστεί στην περίπτωση των μη αντιδρώντων συστημάτων, όπου απλώς μετράμε τον αριθμό των διαφορετικών χημικών ουσιών που περιέχονται στο σύστημα. Για παράδειγμα, ένα σύστημα που αποτελείται από μείγμα νερού και χλωριούχου νατρίου σε υγρή φάση έχει 2 συστατικά (H_2O και NaCl). Στα αντιδρώντα συστήματα, η επιλογή των κατάλληλων συστατικών απαιτεί σημαντική γνώση γύρω από το σύστημα. Όμως με το θέμα αυτό θα ασχοληθούμε κατά τη διατύπωση του κανόνα των φάσεων για συστήματα στα οποία συμβαίνουν χημικές αντιδράσεις (Χημική Θερμοδυναμική).

- Οι *φάσεις*, εξ ορισμού, είναι ομοιογενείς περιοχές της ύλης. Σε ένα σύστημα μπορεί να υπάρχουν: (i) μόνο μία αέρια φάση, λόγω της πλήρους ανάμειξης των αερίων, (ii) μία ή περισσότερες υγρές φάσεις, ανάλογα με το αν τα υγρά είναι ή όχι αναμείξιμα μεταξύ τους και (iii) μία ή περισσότερες στερεές φάσεις, ανάλογα με το αν τα στερεά εμφανίζονται ή όχι στη στερεή φάση με διαφορετικές μορφές.

- Οι φάσεις ενός συστήματος πρέπει να βρίσκονται σε ισορροπία, αλλά δεν είναι απαραίτητο να είναι συνεχείς. Για παράδειγμα, ο αριθμός των φάσεων ενός συστήματος που περιέχει δύο μη αναμείξιμα υγρά είναι δύο ($\Phi = 2$), ανεξάρτητα από το αν αυτά σχηματίζουν δύο χωριστές συνεχείς φάσεις ή το ένα υγρό είναι διασκορπισμένο στο άλλο με τη μορφή σταγόνων. Δηλαδή, θεωρούμε τις ασυνεχείς περιοχές του συστήματος που έχουν τις ίδιες εντατικές ιδιότητες ως τμήματα της ίδιας φάσης.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 3-1

Σκοπός: Η εφαρμογή του κανόνα φάσεων του Gibbs σε διάφορα συστήματα.

Το πρόβλημα: Να ευρεθούν οι βαθμοί ελευθερίας ενός συστήματος που αποτελείται από:

- α. Νερό στην υγρή φάση.
- β. Υγρό νερό σε ισορροπία με υδρατμούς.
- γ. Υγρό νερό σε ισορροπία με πάγο και υδρατμούς.
- δ. Καθαρή υγρή αιθυλική αλκοόλη σε ισορροπία με αέριο μείγμα αποτελούμενο από ατμό αιθυλικής αλκοόλης και άζωτο.

Λύση: **α** Το σύστημα αυτό περιέχει μία χημική ουσία (H_2O) και μία φάση (υγρή). Έτσι, από την εφαρμογή του κανόνα φάσεων του Gibbs προκύπτει η τιμή:

$$F = N - \Phi + 2 = (1) - (1) + 2 = 2 \quad (1)$$

Άρα, οι βαθμοί ελευθερίας του συστήματος είναι 2. Αυτό σημαίνει ότι, για τον πλήρη ορισμό της εντατικής κατάστασης του δεδομένου συστήματος, πρέπει να καθοριστούν οι τιμές δύο ανεξάρτητων εντατικών ιδιοτήτων, π.χ. της θερμοκρασίας και της πίεσης.

β Το σύστημα αυτό περιέχει μία χημική ουσία (H_2O) και δύο φάσεις (υγρή και αέρια). Έτσι, από την εφαρμογή του κανόνα φάσεων του Gibbs προκύπτει η τιμή:

$$F = N - \Phi + 2 = (1) - (2) + 2 = 1 \quad (2)$$

Άρα, το σύστημα έχει ένα βαθμό ελευθερίας. Αυτό σημαίνει ότι, για τον πλήρη ορισμό της εντατικής κατάστασης του δοθέντος συστήματος, πρέπει να καθοριστεί η τιμή μίας μόνο εντατικής ιδιότητας, π.χ. της θερμοκρασίας ή της πίεσης.

γ Το σύστημα αυτό περιέχει μία χημική ουσία (H_2O) και τρεις φάσεις (στερεή, υγρή και αέρια). Έτσι, από την εφαρμογή του κανόνα φάσεων του Gibbs προκύπτει η τιμή:

$$F = N - \Phi + 2 = (1) - (3) + 2 = 0 \quad (3)$$

Άρα, το σύστημα αυτό δεν έχει κανένα βαθμό ελευθερίας. Αυτό σημαίνει ότι η εντατική του κατάσταση είναι πλήρως καθορισμένη από την ίδια τη φύση. Όταν συμβαίνει αυτό λέμε ότι το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση *τριπλού σημείου* (§3-7). Στην κατάσταση αυτή, το σύνολο των εντατικών ιδιοτήτων του συστήματος έχουν σταθερές τιμές. Για το H_2O , π.χ., υπάρχει μόνο μία μοναδική θερμοκρασία ($0,01\text{ }^\circ\text{C}$) και μία μοναδική πίεση ($611,3\text{ Pa}$) για τις οποίες πάγος, υγρό νερό και υδρατμός μπορεί να είναι σε ισορροπία.

δ Το σύστημα αυτό περιέχει δύο χημικές ουσίες (C_2H_5OH και N_2) και 2 φάσεις (υγρή και αέρια). Έτσι, από την εφαρμογή του κανόνα φάσεων του Gibbs προκύπτει η τιμή:

$$F = N - \Phi + 2 = (2) - (2) + 2 = 2 \quad (4)$$

Άρα, οι βαθμοί ελευθερίας του συγκεκριμένου συστήματος είναι 2. Αυτό σημαίνει ότι, για τον πλήρη ορισμό της εντατικής κατάστασης του δεδομένου συστήματος, πρέπει να καθοριστούν οι τιμές δύο ανεξάρτητων εντατικών ιδιοτήτων. Στην περίπτωση αυτή, ως ανεξάρτητες μεταβλητές του συστήματος μπορεί να επιλεγούν δύο (οι οποιεσδήποτε) από τις εξής τέσσερις εντατικές ιδιότητες: τη θερμοκρασία, την πίεση και τα κλάσματα μάζας (ή τα γραμμομοριακά κλάσματα) της αιθυλικής αλκοόλης και του αζώτου στην αέρια φάση.

3-6 Διαγράμματα Ογκομετρικών Ιδιοτήτων

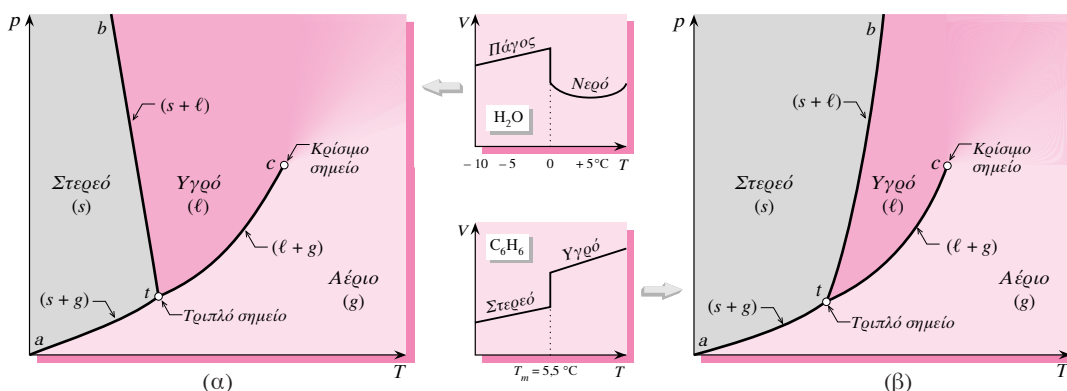
Με τον όρο *ογκομετρικές ιδιότητες* εννοούμε την *πίεση*, τον *όγκο* και τη *θερμοκρασία*. Οι τρεις αυτές ιδιότητες (μαζί με τη *μάζα*) έχουν ως κοινό γνώρισμα ότι οι τιμές τους μπορεί να προσδιοριστούν πειραματικά με *άμεση* μέτρηση. Μετρήσιμες ιδιότητες είναι, επίσης, οι *θερμοχωρητικότητες* και οι *ενθαλπίες αλλαγής φάσης*, αλλά οι τιμές των ιδιοτήτων αυτών προσδιορίζονται με *έμμεσο* τρόπο (π.χ. με θερμομετρικές μεθόδους). Η γνώση των τιμών και των σχέσεων που συνδέουν τις ογκομετρικές ιδιότητες είναι ιδιαίτερα σημαντική τόσο από θερμοδυναμική όσο και από ρευστομηχανική άποψη. Στη Θερμοδυναμική, οι τιμές ορισμένων ιδιοτήτων, όπως η εσωτερική ενέργεια και η ενθαλπία, με βάση τις οποίες υπολογίζονται οι ποσότητες της θερμότητας και του έργου που απαιτούνται για την πραγματοποίηση διαφόρων διεργασιών, εκτιμώνται συχνά από δεδομένα ογκομετρικών ιδιοτήτων και θερμοχωρητικοτήτων. Στη Μηχανική των Ρευστών, οι μετρήσεις των υγρών και των αερίων όπως, επίσης, και ο υπολογισμός του μεγέθους των αγωγών μεταφοράς και των δοχείων ή δεξαμενών αποθήκευσης αυτών βασίζονται σε ογκομετρικά δεδομένα.

Οι ογκομετρικές ιδιότητες χρησιμοποιούνται συχνά ως συντεταγμένες (ή παράμετροι) σε διαγράμματα ιδιοτήτων. Εδώ θα ασχοληθούμε με την παρουσίαση και το σχολιασμό της μορφής των διδιάστατων διαγραμμάτων *πίεσης-θερμοκρασίας* ($p-T$), *πίεσης-ειδικού όγκου* ($p-v$), *θερμοκρασίας-ειδικού όγκου* ($T-v$) και του τριδιάστατου διαγράμματος *πίεσης-ειδικού όγκου-θερμοκρασίας* ($p-v-T$) καθαρών χημικών ουσιών.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΠΙΕΣΗΣ – ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Το διάγραμμα αυτό, το οποίο είναι γνωστό και ως *διάγραμμα φάσεων*, δείχνει τις συνθήκες (p, T) υπό τις οποίες μια καθαρή χημική ουσία μπορεί να υπάρχει σε μία, δύο ή τρεις ευσταθείς φάσεις σε ισορροπία. Στο Σχήμα 3-4 απεικονίζονται δύο τυπικά διαγράμματα φάσεων καθαρών χημικών ουσιών. Το πρώτο διάγραμμα (Σχήμα 3-4α) είναι για ουσίες των οποίων ο όγκος *αυξάνεται* κατά την πήξη (όπως H_2O , As, Bi, Si, Sb) και το δεύτερο (Σχήμα 3-4β) για ουσίες των οποίων ο όγκος *ελαττώνεται* κατά την πήξη, που είναι και οι περισσότερες. Το διάγραμμα φάσεων (και των δύο τύπων) διαιρείται σε τρεις επιμέρους περιοχές, σε κάθε σημείο των οποίων η ουσία μπορεί να υπάρχει μόνο σε μία φάση – *στερεή* (s), *υγρή* (l) ή *αέρια* (g). Εάν ένα σύστημα βρίσκεται σε μία από τις τρεις μονοφασικές περιοχές του διαγράμματος φάσεων, η εντατική κατάσταση αυτού καθορίζεται πλήρως από δύο ανεξάρτητες εντατικές ιδιότητες (βλ. Παράδειγμα 3-1α) – εδώ, την πίεση και τη θερμοκρασία.

Οι καμπύλες at , bt και ct που διαχωρίζουν τις τρεις μονοφασικές περιοχές του διαγράμματος φάσεων ονομάζονται *καμπύλες κορεσμού*. Η καμπύλη at που διαχωρίζει την περιοχή της στερεής φάσης από εκείνη της αέριας φάσης ονομάζεται *καμπύλη εξάχνωσης*, η καμπύλη bt που αποτελεί το όριο μεταξύ των περιοχών της στερεής και της υγρής φάσης ονομάζεται *καμπύλη τήξης* και η καμπύλη ct που διαχωρίζει τις περιοχές της υγρής και της αέριας φάσης ονομάζεται *καμπύλη ατμοποίησης*. Οι τρεις αυτές καμπύλες παριστάνουν τις συνθήκες υπό τις οποίες μπορεί να συνυπάρχουν δύο φάσεις σε ισορροπία, αυτές που διαχωρίζουν (*στερεή-αέρια*, *στερεή-υγρή* και *υγρή-αέρια*, αντίστοιχα). Εάν ένα σύστημα βρίσκεται σε μία από τις τρεις καμπύλες κορεσμού του διαγράμματος φάσεων, η εντατική κατάσταση αυτού καθορίζεται πλήρως από μία μόνο εντατική ιδιότητα (βλ. Παράδειγμα 3-1β) – εδώ, την πίεση ή τη θερμοκρασία.



Σχήμα 3-4 Τυπικό διάγραμμα φάσεων για μια καθαρή χημική ουσία που (α) διαστέλλεται και (β) συστέλλεται κατά την πήξη (όπως το H_2O και το C_6H_6 , αντίστοιχα).

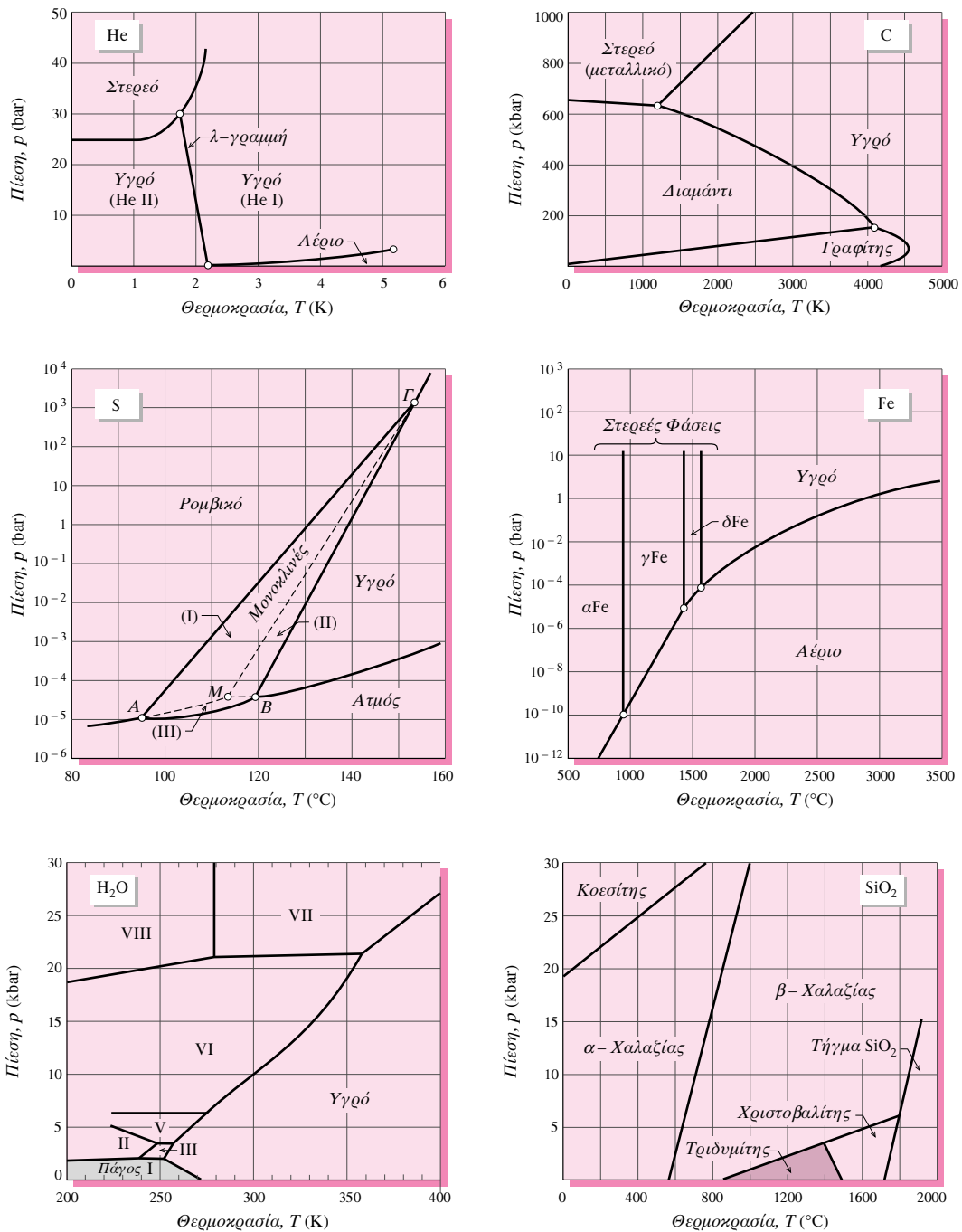
Το σημείο τομής t των τριών καμπυλών κορεσμού ονομάζεται **τριπλό σημείο**. Το σημείο αυτό παριστάνει τις μοναδικές συνθήκες στις οποίες είναι δυνατή η συνύπαρξη των τριών φάσεων (στερεού, υγρού, αερίου) σε ισορροπία. Ένα άλλο χαρακτηριστικό σημείο του διαγράμματος φάσεων είναι το σημείο c στο οποίο καταλήγει η καμπύλη ατμοποίησης. Το σημείο αυτό ονομάζεται **κρίσιμο σημείο** και παριστάνει τις οριακές συνθήκες στις οποίες η υγρή και η αέρια φάση της καθαρής ουσίας μπορεί να υπάρχουν σε ισορροπία. Όμως περισσότερο για το τριπλό σημείο και το κρίσιμο σημείο των καθαρών χημικών ουσιών θα αναφέρουμε στις §§3-7 και 3-9, αντίστοιχα.

Τα δύο διαγράμματα φάσεων του Σχήματος 3-4 διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την κλίση της καμπύλης τήξης. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 3-4α η καμπύλη τήξης έχει αρνητική κλίση, ενώ στο Σχήμα 3-4β, η ίδια καμπύλη, έχει θετική κλίση. Αυτό σημαίνει ότι, στις ουσίες που διαστέλλονται κατά την πήξη (όπως το H_2O), η αύξηση της πίεσης προκαλεί μείωση του σημείου τήξης. Αντίθετα, στις ουσίες που συστέλλονται κατά την πήξη (όπως το C_6H_6), με την αύξηση της πίεσης, αυξάνεται και το σημείο τήξης αυτών.

Διαγράμματα Φάσεων Αλλότροπων Ουσιών: Όταν μια καθαρή ουσία (στοιχείο ή χημική ένωση) εμφανίζει το φαινόμενο της αλλοτροπίας, το διάγραμμα φάσεων αυτής είναι πιο σύνθετο από εκείνα που απεικονίζονται στο Σχήμα 3-4. Η μορφή του διαγράμματος φάσεων μιας αλλότροπης ουσίας εξαρτάται από τον αριθμό των διαφορετικών φάσεων της ουσίας και τις συνθήκες υπό τις οποίες αυτές μπορεί να υπάρχουν σε ισορροπία. Στο Σχήμα 3-5 απεικονίζονται τα διαγράμματα φάσεων τεσσάρων αλλότροπων στοιχείων (ηλίου⁽¹⁾, άνθρακα, θείου⁽²⁾ και σιδήρου) και δύο πολύμορφων χημικών ενώσεων (νερού⁽³⁾ και διοξειδίου του πυριτίου).

⁽¹⁾ Το ήλιο μπορεί να εμφανίζεται με δύο αλλοτροπικές μορφές στην υγρή φάση, ως ήλιο I και ως ήλιο II. Η καμπύλη κορεσμού που διαχωρίζει τις περιοχές των δύο αυτών φάσεων ονομάζεται *λ-γραμμή*. Οι ιδιότητες του υγρού He II είναι μοναδικές. Το ιξώδες του είναι πρακτικά μηδέν και η συμπεριφορά του μοιάζει περισσότερο με αέριο παρά με υγρό. Για το λόγο αυτό χαρακτηρίζεται και σαν υπερευστό. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα φάσεων, στερεό ήλιο δεν υπάρχει σε πίεση μικρότερη από 25 bar και, επίσης, δεν μπορεί να υπάρχει σε ισορροπία με αέριο σε καμιά πίεση ή θερμοκρασία.

⁽²⁾ Το θείο μπορεί να εμφανίζεται με δύο αλλοτροπικές μορφές στη στερεή φάση, ως *μονοκλινές* και ως *ρομβικό*. Οι διακεκομμένες γραμμές *MA*, *MB* και *MG* αντιστοιχούν σε *μετασταθείς* ισορροπίες φάσεων, οι οποίες δεν μπορεί να υπάρξουν, παρά μόνο προσωρινά. Έτσι, η περιοχή του μονοκλινούς θείου διαιρείται σε τρεις επιμέρους περιοχές μετασταθών μορφών: την περιοχή I του μετασταθούς ρομβικού θείου, την περιοχή II του μετασταθούς υγρού και την περιοχή III του μετασταθούς ατμού.



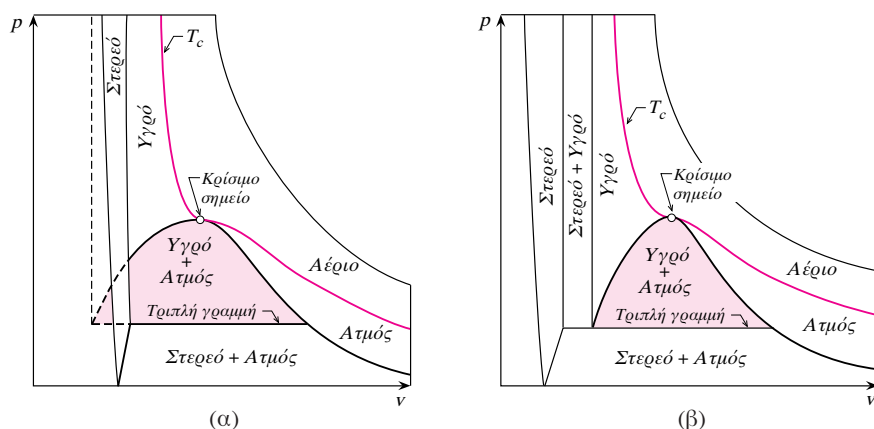
Σχήμα 3-5 Διαγράμματα φάσεων αλλότροπων στοιχείων και πολύμορφων χημικών ενώσεων.

(3) Το H_2O μπορεί να εμφανίζεται με επτά διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές στη στερεή φάση. Οι μορφές αυτές χαρακτηρίζονται ως πάγος I, II, III, V, VI, VII και VIII. Ο πάγος IV δεν έχει ποτέ επιβεβαιωθεί (πιθανόν να πρόκειται για μετασταθή μορφή). Η συνήθης μορφή στερεού νερού είναι ο πάγος I. Το ενδιαφέρον σημείο είναι ότι οι μορφές του πάγου που υπάρχουν απευθείας σε ισορροπία με υγρό νερό έχουν σημεία τήξης τα οποία αυξάνουν με την πίεση, εκτός από τον πάγο I του οποίου το σημείο τήξης ελαττώνεται με την αύξηση της πίεσης. Να σημειωθεί ότι το H_2O μπορεί να υπάρχει ως πάγος VI ή ως πάγος VII σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το κανονικό σημείο τήξης του ($0^\circ C$), αν η πίεση είναι αρκετά υψηλή ("θερμός πάγος").

Η μετατροπή ενός αλλότροπου σώματος από μια στερεή φάση σε άλλη ονομάζεται *αλλοτροπικός μετασχηματισμός*. Συνήθως η αλλαγή φάσης αυτού του είδους δε γίνεται ακαριαία, αλλά απαιτείται αρκετό χρονικό διάστημα. Γενικά, η ταχύτητα του αλλοτροπικού μετασχηματισμού εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη φύση του σώματος.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΠΙΕΣΗΣ – ΕΙΔΙΚΟΥ ΟΓΚΟΥ

Το διάγραμμα φάσεων (Σχήμα 3-4) δε δίνει καμία πληροφορία για την τρίτη ογκομετρική ιδιότητα, τον όγκο. Εκείνο που δείχνει είναι μόνο τα όρια των τριών μονοφασικών περιοχών της καθαρής ουσίας. Η εικόνα αυτή είναι τελείως διαφορετική, αν ως τεταγμένη του διαγράμματος χρησιμοποιηθεί ο ειδικός όγκος της ουσίας και ως τεταγμένη η πίεση (ή η θερμοκρασία). Δύο τυπικά διαγράμματα πίεσης–ειδικού όγκου καθαρών χημικών ουσιών απεικονίζονται στο Σχήμα 3-6. Το πρώτο διάγραμμα (Σχήμα 3-6α) είναι για ουσίες που διαστέλλονται και το δεύτερο (Σχήμα 3-6β) για ουσίες που συστέλλονται κατά την πήξη. Αντίθετα προς το διάγραμμα $p-T$, στο διάγραμμα $p-v$ τα όρια των τριών μονοφασικών περιοχών (στερεού, υγρού, αερίου) δεν είναι γραμμές, αλλά επιφάνειες, τα σημεία των οποίων παριστάνουν τις συνθήκες υπό τις οποίες μπορεί να υπάρχουν δύο φάσεις σε ισορροπία. Επίσης, οι καταστάσεις τριπλής φάσης της ουσίας στις οποίες μπορεί να συνυπάρχουν στερεό, υγρό και αέριο σε ισορροπία, δεν παριστάνονται με σημείο, αλλά με μία ευθεία γραμμή, παράλληλη προς τον άξονα v , η οποία ονομάζεται *τριπλή γραμμή* (§3-7).



Σχήμα 3-6 Τυπικό διάγραμμα πίεσης – ειδικού όγκου για μια καθαρή χημική ουσία που (α) διαστέλλεται και (β) συστέλλεται κατά την πήξη.

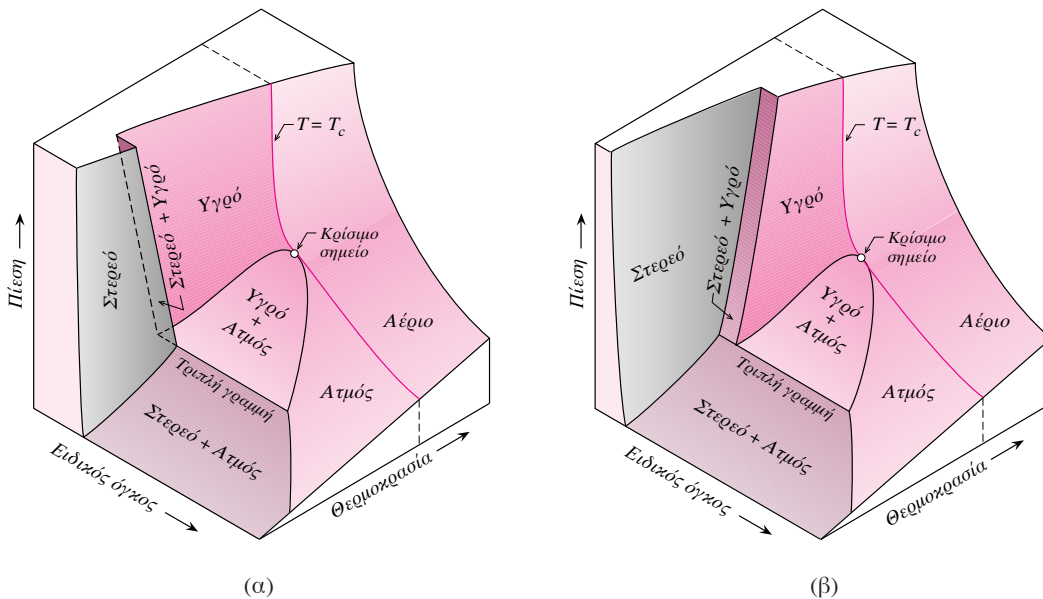
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ – ΕΙΔΙΚΟΥ ΟΓΚΟΥ

Η γενική μορφή των διαγραμμάτων $T-v$ των καθαρών χημικών ουσιών είναι παρόμοια με εκείνη των διαγραμμάτων $p-v$, ειδικά για τις ουσίες που συστέλλονται κατά την πήξη. Η μόνη ουσιαστική διαφορά είναι ότι στα διαγράμματα $T-v$ οι καμπύλες σταθερής πίεσης στις μονοφασικές περιοχές έχουν φορά προς τα άνω (βλ. Σχήμα 3-9γ). Να σημειωθεί ότι η χρήση των διαγραμμάτων $T-v$ για την απεικόνιση διεργασιών είναι περιορισμένη σε σύγκριση με εκείνη των διαγραμμάτων $p-v$.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΠΙΕΣΗΣ – ΕΙΔΙΚΟΥ ΟΓΚΟΥ – ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Η ογκομετρική συμπεριφορά μιας καθαρής χημικής ουσίας μπορεί να παρασταθεί γραφικά με μια επιφάνεια της μορφής $p = p(v, T)$. Στο Σχήμα 3-7 απεικονίζονται δύο τυπικές επιφάνειες $p-v-T$, η πρώτη (Σχήμα 3-7α) είναι για ουσίες που διαστέλλονται και η δεύτερη (Σχήμα 3-7β) για ουσίες που συστέλλονται κατά την πήξη. Οι συντεταγμένες των σημείων των επιφανειών αυτών παριστάνουν τις τιμές της πίεσης, του ειδικού όγκου και της θερμοκρασίας για κάθε κατάσταση ισορροπίας της ουσίας. Αν και οι επιφάνειες $p-v-T$ σπάνια χρησιμοποιούνται ως πηγές αριθμητικών δεδομένων, παρόλα αυτά είναι χρήσιμες, διότι βοηθούν στην κατανόηση της συμπεριφοράς των καθαρών ουσιών όταν μεταβάλλονται η θερμοκρασία και η πίεση.

Στα διαγράμματα $p-v-T$ υπάρχουν τρεις μονοφασικές περιοχές (στερεού, υγρού, αερίου), τρεις διφασικές περιοχές (στερεού-υγρού, στερεού-ατμού και υγρού-ατμού) και η τριπλή γραμμή. Επειδή όλες οι φάσεις των πολυφασικών συστημάτων σε ισορροπία έχουν την ίδια θερμοκρασία και πίεση, η τριπλή γραμμή και οι επιφάνειες των διφασικών περιοχών είναι κάθετες στο επίπεδο πίεσης-θερμοκρασίας. Τα διδιάστατα διαγράμματα $p-T$, $p-v$ και $T-v$, τα οποία εξετάσαμε προηγουμένως, είναι οι προβολές της επιφάνειας $p-v-T$ στα επίπεδα πίεσης-θερμοκρασίας, πίεσης-ειδικού όγκου και θερμοκρασίας-ειδικού όγκου, αντίστοιχα. Να σημειωθεί ότι για ουσίες που διαστέλλονται κατά την πήξη, οι προβολές ορισμένων περιοχών της επιφάνειας $p-v-T$ στο επίπεδο $p-v$ επικαλύπτονται μερικώς. Έτσι, τα σημεία των επιφανειών αυτών στο διάγραμμα $p-v$ μπορεί να παριστάνουν περισσότερες από μία καταστάσεις της ουσίας, ενώ κάθε σημείο των αντίστοιχων περιοχών στο διάγραμμα $p-v-T$ παριστάνει μόνο μία κατάσταση. Αυτό είναι και το πλεονέκτημα ενός τριδιάστατου διαγράμματος $p-v-T$ έναντι των διδιάστατων διαγραμμάτων.



Σχήμα 3-7 Τυπικό διάγραμμα πίεσης – ειδικού όγκου – θερμοκρασίας για μια καθαρή χημική ουσία που (α) διαστέλλεται και (β) συστέλλεται κατά την πήξη.

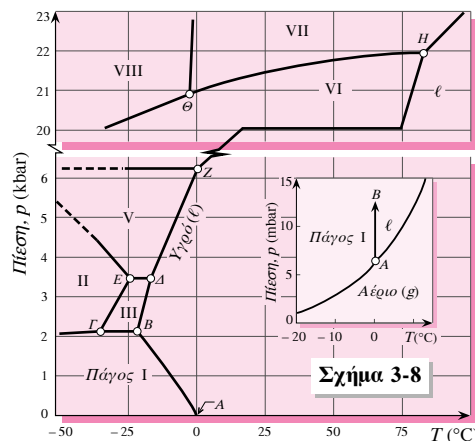
3-7 Τριπλό Σημείο

Ως **τριπλό σημείο** (t) ορίζεται η κατάσταση μιας καθαρής ουσίας στην οποία υπάρχουν τρεις φάσεις σε ισορροπία (η οποία είναι γνωστή και ως **κατάσταση τριπλής ή σημείο φάσης**). Οι καθαρές χημικές ουσίες έχουν μόνο ένα τριπλό σημείο, στο οποίο συνυπάρχουν στερεό, υγρό και αέριο σε ισορροπία. Οι βαθμοί ελευθερίας ενός συστήματος στην κατάσταση τριπλής φάσης είναι μηδέν (βλ. Παράδειγμα 3-1γ). Τιμές της θερμοκρασίας T_t και της πίεσης p_t για το τριπλό σημείο διαφόρων χημικών ουσιών δίνονται στον Πίνακα Σ3-2.

Ο αριθμός των καταστάσεων ισορροπίας που αντιστοιχούν στις συνθήκες (p_t , T_t) μιας καθαρής ουσίας είναι απεριόριστος, αφού η σχετική αναλογία των ποσοτήτων των τριών φάσεων στο τριπλό σημείο δεν είναι καθορισμένη. Στο διάγραμμα $p-T$, το σύνολο των καταστάσεων τριπλής φάσης παριστάνεται με το ίδιο σημείο, το σημείο τομής t των καμπυλών εξάχνωσης, τήξης και ατμοποίησης (Σχήμα 3-4), επειδή στις καταστάσεις αυτές η πίεση και η θερμοκρασία είναι **εξαρτημένες μεταβλητές**. Δε συμβαίνει όμως το ίδιο και στα άλλα διαγράμματα ιδιοτήτων, όπου οι καταστάσεις τριπλής φάσης παριστάνονται με γραμμή (την **τριπλή γραμμή**), όπως στο διάγραμμα πίεσης-ειδικού όγκου ($p-v$) ή με επιφάνεια (την **τριπλή επιφάνεια**), όπως στο διάγραμμα ειδικής εσωτερικής ενέργειας-ειδικού όγκου ($u-v$) του Σχήματος 5-25α. Αυτό συμβαίνει, επειδή στις καταστάσεις τριπλού σημείου οι τιμές των μεγεθών u και v εξαρτώνται από την αναλογία των τριών φάσεων, ενώ η τιμή της πίεσης είναι η ίδια και για τις τρεις φάσεις του συστήματος.

Οι χημικές ουσίες που εμφανίζουν το φαινόμενο της αλλοτροπίας έχουν περισσότερα από ένα τριπλά σημεία. Από τα σημεία αυτά, μόνο το ένα αντιστοιχεί σε συνθήκες ισορροπίας στερεού, υγρού και αερίου. Του κανόνα αυτού εξαιρείται μόνο το ήλιο, η στερεή φάση του οποίου εμφανίζεται σε υψηλές πιέσεις και δε συνορεύει με την αέρια φάση (βλ. Σχήμα 3-5). Τα άλλα τριπλά σημεία αντιστοιχούν σε συνθήκες ισορροπίας είτε δύο στερεών και μίας υγρής (ή αέριας) φάσης είτε τριών στερεών φάσεων. Αυτό επεξηγείται καλύτερα με τη βοήθεια του διαγράμματος φάσεων του νερού που απεικονίζεται στο Σχήμα 3-8. Στο διάγραμμα αυτό υπάρχουν τέσσερα τριπλά σημεία (τα B , Δ , Z και H) για δύο στερεά και ένα υγρό και τρία τριπλά σημεία (τα Γ , E και Θ) για τρία στερεά. Λόγω της κλίμακας, η καμπύλη ισορροπίας υγρού-ατμού βρίσκεται πολύ κοντά στον άξονα $p = 0$ και δεν είναι ορατή. Έτσι, το όγδοο τριπλό σημείο (στο οποίο συνυπάρχουν πάγος I, υγρό και ατμός) παριστάνεται στο ένθετο διάγραμμα με το σημείο A . Οι συνθήκες (p , T) όπως, επίσης, και οι αντίστοιχες τριάδες

Πίνακας 3-1 Τριπλά σημεία H_2O			
	T ($^{\circ}C$)	p (kbar)	Φάσεις
A	+ 0,01	$6,113 \times 10^{-6}$	s_I, ℓ, g
B	- 22,0	2,074	s_I, s_{III}, ℓ
Γ	- 34,7	2,13	s_I, s_{II}, s_{III}
Δ	- 17,0	3,46	s_{III}, s_V, ℓ
E	- 24,3	3,44	s_{II}, s_{III}, s_V
Z	+ 0,16	6,26	s_V, s_{VI}, ℓ
H	+ 81,6	21,9	s_{VI}, s_{VII}, ℓ
Θ	- 3,0	20,9	$s_{VI}, s_{VII}, s_{VIII}$

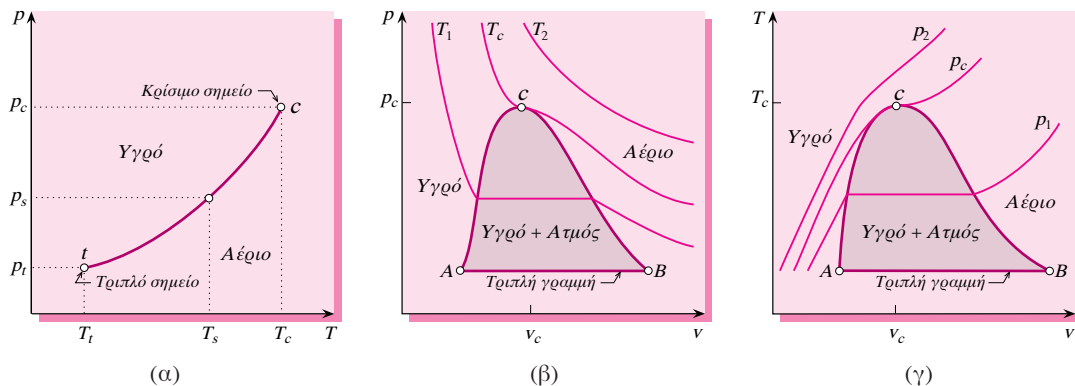


φάσεων σε ισορροπία για τα οκτώ τριπλά σημεία του H_2O δίνονται στον Πίνακα 3-1. Σημειώνεται ότι ο κανόνας φάσεων του Gibbs, ενώ απαιτεί τα τριπλά σημεία να είναι αμετάβλητα ($F = 0$), δε θέτει κανένα περιορισμό σε ό,τι αφορά τον αριθμό τους.

3-8 Ογκομετρική Συμπεριφορά Καθαρών Ρευστών

Από τεχνική άποψη, μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα ρευστά (υγρά και αέρια). Σε πολλές εφαρμογές, τα ρευστά διέρχονται από διάφορες καταστάσεις ισορροπίας, μονοφασικές και διφασικές. Για παράδειγμα, στις μονάδες παραγωγής ισχύος με ατμό, το χρησιμοποιούμενο ρευστό (συνήθως H_2O) υφίσταται μια κυκλική διεργασία, κατά τη διάρκεια της οποίας μετατρέπεται από υγρό σε ατμό και αντίστροφα. Οι ενδιάμεσες μορφές του είναι μείγματα υγρού και ατμού σε ισορροπία. Το ίδιο συμβαίνει και με το ψυκτικό μέσο σε μια εγκατάσταση κλιματισμού ή σε ένα ψυγείο. Για τον λόγο αυτό, το ενδιαφέρον μας εστιάζεται κυρίως στη μελέτη συστημάτων που αποτελούνται από υγρό, ατμό ή μείγμα υγρού και ατμού σε ισορροπία καθαρής χημικής ουσίας.

Διάγραμμα $p-T$: Στο διάγραμμα αυτό, η περιοχή του υγρού διαχωρίζεται από την περιοχή του αερίου με την *καμπύλη ατμοποίησης*, η οποία αρχίζει από το *τριπλό σημείο* t και καταλήγει στο *κρίσιμο σημείο* c (Σχήμα 3-9α). Οι συντεταγμένες (p, T) της καμπύλης ατμοποίησης παριστάνουν τις συνθήκες υπό τις οποίες υγρό και ατμός μπορεί να συνυπάρχουν σε ισορροπία. Ως γνωστόν, ένα σύστημα δύο φάσεων σε ισορροπία είναι μονομεταβλητό ($F = 1$). Επομένως, η θερμοκρασία και η πίεση ενός τέτοιου συστήματος είναι *εξαρτημένες* μεταβλητές. Έτσι, αν επιλέξουμε ως ανεξάρτητη μεταβλητή τη θερμοκρασία T , η πίεση στην οποία υγρό και ατμός είναι σε ισορροπία καθορίζεται μονοσήμαντα. Η πίεση αυτή παριστάνεται με το σύμβολο p_s και ονομάζεται *πίεση κορεσμού* ή *τάση ατμών* του υγρού. Στην περίπτωση αυτή, η καμπύλη ατμοποίησης της ουσίας ονομάζεται *καμπύλη τάσης ατμών* και δείχνει πώς μεταβάλλεται η τάση ατμών του υγρού με τη θερμοκρασία [$p_s = f(T)$]. Αντίστροφα, εάν ως ανεξάρτητη μεταβλητή επιλέξουμε την πίεση p , τότε η θερμοκρασία είναι αυτή που έχει συγκεκριμένη τιμή. Η θερμοκρασία ισορροπίας που αντιστοιχεί στην πίεση p ονομάζεται *θερμοκρασία κορεσμού*, T_s , ή *σημείο βρασμού*, T_b , του υγρού. Στην περίπτωση αυτή, η καμπύλη ατμοποίησης ονομάζεται *καμπύλη σημείου βρασμού* και δείχνει την εξάρτηση του σημείου βρασμού του υγρού από την πίεση [$T_b = f(p)$]. Όταν η ατμοποίηση του υγρού γίνεται σε πίεση 1 atm, η αντίστοιχη θερμοκρασία κορεσμού ονομάζεται *κανονικό σημείο βρασμού*, T_b° . Για παράδειγμα, το κανονικό σημείο βρα-



Σχήμα 3-9 Τυπικές μορφές διαγραμμάτων καθαρού ρευστού: (α) $p-T$, (β) $p-v$ και (γ) $T-v$.

σμού του νερού είναι 100 °C. Τιμές για το κανονικό σημείο βρασμού (και το κανονικό σημείο τήξης, T_m°) για διάφορες ουσίες δίνονται στον Πίνακα Σ3-4.

Διάγραμμα $p-v$: Στο διάγραμμα αυτό, οι δύο *μονοφασικές* περιοχές (υγρού και αερίου) χωρίζονται με μια επιφάνεια σε σχήμα θόλου (Σχήμα 3-9β), η οποία ονομάζεται *περιοχή κορεσμού*. Τα σημεία της περιοχής αυτής παριστάνουν τις καταστάσεις στις οποίες η υγρή και η αέρια φάση μπορεί να συνυπάρχουν σε ισορροπία (δηλαδή, παριστάνουν ό,τι και τα σημεία της καμπύλης ατμοποίησης). Τα όρια της περιοχής κορεσμού είναι οι γραμμές AB , Ac και Bc . Η γραμμή AB είναι τμήμα της *τριπλής γραμμής* (Σχήμα 3-6, η οποία είναι παράλληλη προς τον άξονα v). Τα σημεία της γραμμής αυτής παριστάνουν καταστάσεις τριπλής φάσης, εκτός από τα ακραία σημεία A και B τα οποία παριστάνουν *μονοφασικές καταστάσεις κορεσμένου υγρού και κορεσμένου ατμού*, αντίστοιχα (§3-10). Η γραμμή Ac ονομάζεται *γραμμή κορεσμένου υγρού* και η γραμμή Bc *γραμμή κορεσμένου ατμού*. Οι δύο αυτές γραμμές συναντώνται στην κορυφή της περιοχής κορεσμού, στο κρίσιμο σημείο c . Αυτό υποδηλώνει ότι οι ιδιότητες του υγρού και του ατμού στο κρίσιμο σημείο είναι ταυτόσημες.

Στο διάγραμμα $p-v$ του Σχήματος 3-9β έχουν χαραχθεί τρεις ισόθερμες καμπύλες (οι T_1 , T_2 και T_c) στις περιοχές υγρού, υγρού-ατμού και αερίου. Οι καμπύλες αυτές είναι γνωστές και ως *ισόθερμες Andrews*. Η ισόθερμη T_1 , η οποία αντιστοιχεί σε θερμοκρασία *μικρότερη* από την κρίσιμη ($T_1 < T_c$), αποτελείται από τρία διακριτά τμήματα. Το τμήμα που βρίσκεται στη διφασική περιοχή είναι οριζόντιο. Αυτό σημαίνει ότι κατά τη μετατροπή του υγρού σε ατμό, εκτός από τη θερμοκρασία, διατηρείται σταθερή και η πίεση. Το τμήμα που βρίσκεται στην περιοχή του υγρού έχει φορά προς τα άνω και εκείνο που βρίσκεται στην περιοχή του αερίου έχει φορά προς τα κάτω. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, το οριζόντιο τμήμα των ισόθερμων γραμμών στη διφασική περιοχή γίνεται ολοένα και μικρότερο και καταλήγει σε σημείο (το c), όταν η θερμοκρασία T γίνει ίση με την κρίσιμη θερμοκρασία T_c της ουσίας. Η ισόθερμη T_2 , η οποία αντιστοιχεί σε θερμοκρασία *μεγαλύτερη* από την κρίσιμη ($T_2 > T_c$), δε διέρχεται από τη διφασική περιοχή υγρού-αερίου. Σε κάθε σημείο των μονοφασικών περιοχών, η κλίση της ισόθερμης που διέρχεται από το σημείο αυτό είναι ίση με την παράγωγο $(\partial p/\partial v)_T$, η οποία δίνεται από την εξίσωση:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{1}{kv} \quad (3-5)$$

όπου k είναι το μέτρο συμπιεστότητας, [Εξ. (2-14)], και v ο αντίστοιχος ειδικός όγκος της ουσίας. Από το Σχήμα 3-9β βλέπουμε ότι οι κλίσεις των ισόθερμων καμπυλών στις μονοφασικές περιοχές είναι μεγάλες και αρνητικές στην περιοχή του υγρού, μικρότερες και αρνητικές στην περιοχή του αερίου και του *υπερκρίσιμου ρευστού* (§3-10) και πλησιάζουν το μηδέν στο κρίσιμο σημείο. Υπενθυμίζεται ότι το μέτρο συμπιεστότητας των αερίων είναι πολύ μεγαλύτερο από εκείνο των υγρών.

Διάγραμμα $T-v$: Η γενική μορφή του διαγράμματος $T-v$ των καθαρών ρευστών είναι παρόμοια με εκείνη του διαγράμματος $p-v$. Η μόνη ουσιαστική διαφορά είναι στη μορφή των ισοβαρών καμπυλών (p_1 , p_2 και p_c), οι οποίες στις μονοφασικές περιοχές (Σχήμα 3-9γ) έχουν φορά αντίθετη από εκείνη των ισόθερμων καμπυλών στο διάγραμμα $p-v$. Σε κάθε σημείο των περιοχών αυτών, η κλίση της ισοβαρούς καμπύλης που διέρχεται από το σημείο αυτό είναι ίση με τη μερική παράγωγο $(\partial T/\partial v)_p$, η οποία δίνεται από την εξίσωση:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = \frac{1}{\beta v} \quad (3-6)$$

όπου β είναι ο συντελεστής κυβικής διαστολής, [Εξ. (2-15)], και v ο αντίστοιχος ειδικός όγκος της ουσίας. Από το Σχήμα 3-9γ, βλέπουμε ότι οι κλίσεις των ισόθερμων καμπυλών στις μονοφασικές περιοχές είναι θετικές, μεγαλύτερες στην περιοχή του υγρού και μικρότερες στην περιοχή του αερίου και του υπερκρίσιμου ρευστού. Στο κρίσιμο σημείο, η ισοβαρής p_c παρουσιάζει οριζόντιο σημείο καμπής, συνεπώς, εκεί η καμπύλη αυτή έχει κλίση μηδέν.

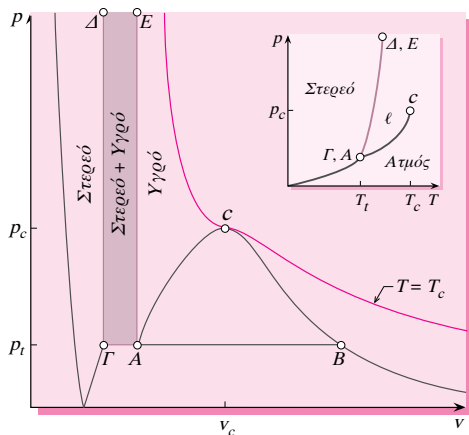
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 3-2

Σκοπός: Η περιγραφή των περιοχών στερεού – υγρού και στερεού – ατμού καθαρής ουσίας.

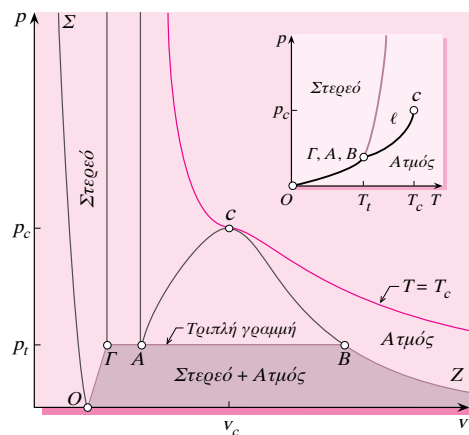
Το πρόβλημα: Να απεικονιστούν στο διάγραμμα $p-v$ (α) η καμπύλη τήξης και (β) η καμπύλη εξάχνωσης μιας καθαρής χημικής ουσίας που συστέλλεται κατά την πήξη και να καθοριστούν οι καταστάσεις ισορροπίας που παριστάνουν τα διάφορα σημεία.

Λύση: α Η καμπύλη τήξης παριστάνεται στο διάγραμμα $p-v$ με επιφάνεια, τα όρια της οποίας είναι οι γραμμές $\Delta\Gamma$, ΓA και AE (Σχήμα Π3-2α). Τα σημεία της επιφάνειας αυτής παριστάνουν καταστάσεις ισορροπίας στερεού και υγρού. Οι καταστάσεις κορεσμένου στερεού σε πιέσεις μεγαλύτερες από την πίεση p_t του τριπλού σημείου παριστάνονται από τα σημεία κατά μήκος της γραμμής $\Gamma\Delta$, η οποία ονομάζεται γραμμή κορεσμένου στερεού. Οι καταστάσεις κορεσμένου υγρού στο σημείο πήξης για πιέσεις $p > p_t$ παριστάνονται από τα σημεία κατά μήκος της γραμμής AE . Για να αποφευχθεί η σύγχυση με το κορεσμένο υγρό στη θερμοκρασία βρασμού, η γραμμή AE ονομάζεται γραμμή υγρού πήξης.

β Η καμπύλη εξάχνωσης παριστάνεται στο διάγραμμα $p-v$ με επιφάνεια, τα όρια της οποίας είναι οι γραμμές $O\Gamma$, ΓB και BZ (Σχήμα Π3-2β). Τα σημεία της επιφάνειας αυτής παριστάνουν καταστάσεις ισορροπίας στερεού και ατμού. Η γραμμή $O\Gamma$ παριστάνει καταστάσεις κορεσμένου στερεού και η γραμμή BZ καταστάσεις κορεσμένου ατμού. Η γραμμή $O\Gamma$ παριστάνει καταστάσεις ελάχιστου ειδικού όγκου για το στερεό σε διάφορες πιέσεις, δηλαδή, το στερεό δεν μπορεί να συμπιεστεί περαιτέρω. Η γραμμή ΓAB είναι η τριπλή γραμμή, τα σημεία της οποίας παριστάνουν τις καταστάσεις ισορροπίας στις οποίες μπορεί να συνυπάρχουν στερεό, υγρό και ατμός. Τα σημεία Γ , A και B παριστάνουν μονοφασικές καταστάσεις κορεσμένου στερεού, κορεσμένου υγρού και κορεσμένου ατμού, αντίστοιχα, στην πίεση (και θερμοκρασία) του τριπλού σημείου. Τα σημεία της τριπλής γραμμής μεταξύ των A και Γ παριστάνουν μείγματα $(s + \ell)$, $(s + g)$ ή $(s + \ell + g)$. Τα σημεία μεταξύ των A και B παριστάνουν μείγματα $(s + g)$, $(\ell + g)$ ή $(s + \ell + g)$.

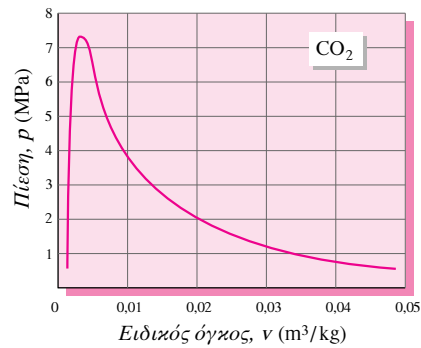


Σχήμα Π3-2α



Σχήμα Π3-2β

Επισημάνση: Πρέπει να έχουμε υπόψη μας ότι, κατά τη σχεδίαση των χρησιμοποιηθέντων διαγραμμάτων $p-v$, έχει γίνει σκόπιμη παραμόρφωση της κλίμακας του ειδικού όγκου. Στην πραγματικότητα, για όλες τις ουσίες, η μεταβολή του ειδικού όγκου μεταξύ των σημείων A και B στο Σχήμα Π3-2β είναι πολλές φορές μεγαλύτερη από ότι μεταξύ των σημείων Γ και A και ο κρίσιμος ειδικός όγκος v_c είναι ελάχιστα μεγαλύτερος από τον ειδικό όγκο v_A ή v_Γ . Για να τονιστεί το σημείο αυτό, στο Σχήμα Π3-2γ δίνεται το διάγραμμα πίεσης–ειδικού όγκου για το διοξείδιο του άνθρακα με πραγματικές κλίμακες.



Σχήμα Π3-2γ

3-9 Κρίσιμο Σημείο

Ως **κρίσιμο σημείο** ορίζεται το σημείο εκείνο στο οποίο οι ιδιότητες (όπως ο ειδικός όγκος) του κορεσμένου υγρού και του κορεσμένου ατμού είναι ταυτόσημες*. Πέρα από το κρίσιμο σημείο δεν υπάρχει ευδιάκριτη διαδικασία αλλαγής φάσης. Η θερμοκρασία, η πίεση και ο ειδικός όγκος μιας ουσίας στο κρίσιμο σημείο ονομάζονται **κρίσιμη θερμοκρασία**, T_c , **κρίσιμη πίεση**, p_c , και **κρίσιμος ειδικός όγκος**, v_c , αντίστοιχα. Τιμές των κρίσιμων ιδιοτήτων για διάφορες χημικές ουσίες δίνονται στον Πίνακα Σ3-1.

Στο **κρίσιμο σημείο**, η κρίσιμη ισόθερμη T_c παρουσιάζει οριζόντιο σημείο καμπής (βλ. Σχήμα 3-3β). Αυτό εκφράζεται μαθηματικά με τις ακόλουθες δύο σχέσεις:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T=T_c} = 0 \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad [\text{Στο σημείο } (p_c, v_c)] \quad (3-7)$$

Ανηγμένες Ιδιότητες: Οι κρίσιμες ιδιότητες χρησιμοποιούνται συχνά ως συνθήκες αναφοράς, προκειμένου να οριστούν χρήσιμες **ανηγμένες** (ή **σχετικές**) **ιδιότητες**. Τέτοιες ιδιότητες είναι η **ανηγμένη θερμοκρασία**, T_r , η **ανηγμένη πίεση**, p_r , και ο **ανηγμένος ειδικός όγκος**, v_r . Οι εξισώσεις ορισμού των τριών αυτών ιδιοτήτων είναι:

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad p_r = \frac{p}{p_c} \quad v_r = \frac{v}{v_c} \quad (3-8)$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 3-3

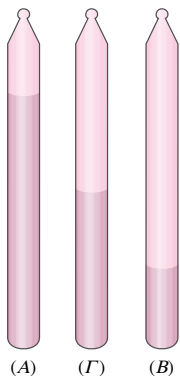
Σκοπός: Η περιγραφή των μεταβολών που συμβαίνουν κατά τη μετάβαση μιας καθαρής χημικής ουσίας από τη διφασική στη μονοφασική περιοχή πάνω από το κρίσιμο σημείο.

* Για την ισορροπία στερεού–υγρού δεν μπορεί να υπάρχει κρίσιμο σημείο, επειδή τα στερεά έχουν διαφορετικές ιδιότητες συμμετρίας από τα υγρά. Ως γνωστόν ένα κανονικό υγρό είναι ισότροπο, ενώ ένα στερεό έχει μια κρυσταλλική δομή της οποίας ο προσανατολισμός ορίζει ένα σύνολο ειδικών κατευθύνσεων στο χώρο, ως προς τις οποίες κάποιες ιδιότητες (όπως η αγωγιμότητα και ο δείκτης διάθλασης) έχουν διαφορετικές τιμές. Η μετάβαση από τη μια συμμετρία στην άλλη είναι μια αυστηρά ασυνεχής διεργασία. Το ίδιο ισχύει και για την ισορροπία στερεού – ατμού, όπου δεν μπορεί να υπάρχει επίσης κρίσιμο σημείο.

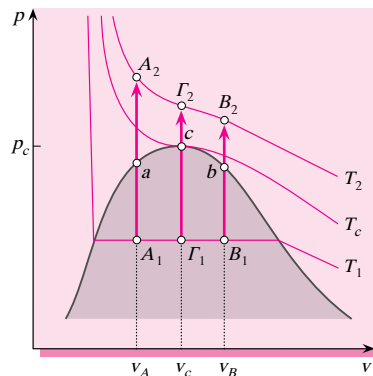
Το πρόβλημα: Θεωρούμε τρεις κλειστούς γυάλινους σωλήνες A , B και Γ (Σχήμα Π3-3α), σταθερού όγκου, οι οποίοι περιέχουν διαφορετική ποσότητα υγρού σε ισορροπία με ατμό της ίδιας καθαρής χημικής ουσίας. Η θερμοκρασία των δύο φάσεων του μείγματος και στους τρεις σωλήνες είναι T_1 . Η ποσότητα του περιεχόμενου υγρού είναι τέτοια, ώστε ο ειδικός όγκος του μείγματος στον σωλήνα A να είναι μικρότερος, στον σωλήνα B μεγαλύτερος και στον σωλήνα Γ ίσος με τον κρίσιμο ειδικό όγκο v_c της ουσίας. Θερμαίνουμε καθένα από τους τρεις σωλήνες, με αργό ρυθμό, μέχρι την ίδια τελική θερμοκρασία T_2 , η οποία είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη θερμοκρασία T_c της ουσίας. Να περιγραφούν οι μεταβολές που συμβαίνουν στο περιεχόμενο των σωλήνων A , B και Γ κατά τη διάρκεια της θέρμανσης και να σχεδιαστούν οι αντίστοιχες διεργασίες που υφίσταται το ρευστό στα διαγράμματα $p-v$ και $p-T$.

Λύση: **1^ο Πείραμα** Όταν ο σωλήνας A βρίσκεται στη θερμοκρασία T_1 , η κατάσταση του περιεχόμενου ρευστού θα παριστάνεται στο διάγραμμα $p-v$ (Σχήμα Π3-3β) με το σημείο A_1 , το οποίο βρίσκεται επάνω στο οριζόντιο τμήμα της ισόθερμης T_1 και σε τέτοια θέση, ώστε ο αντίστοιχος ειδικός όγκος να είναι μικρότερος από τον κρίσιμο ειδικό όγκο της ουσίας ($v_A < v_c$). Κατά τη θέρμανση του σωλήνα, η μεταβολή που υφίσταται το ρευστό είναι ισόχωρη – διότι ο σωλήνας είναι κλειστός. Επομένως, οι διαδοχικές καταστάσεις του ρευστού θα βρισκονται επάνω στην κατακόρυφη γραμμή η οποία τέμνει την καμπύλη κορεσμού στο σημείο a και την ισόθερμη T_2 στο σημείο A_2 . Επειδή στο σημείο a αντιστοιχεί ποσότητα υγρού 100%, έπεται ότι, κατά τη θέρμανση του σωλήνα A , η ποσότητα του υγρού αυξάνεται, μέχρις ότου ο σωλήνας αυτός γεμίσει τελείως με υγρό. Δηλαδή, στην περίπτωση αυτή, ο μηνίσκος που διαχωρίζει τις δύο φάσεις του συστήματος θα μετακινηθεί προς την κορυφή του σωλήνα, ώσπου να εξαφανιστεί τελείως, όταν και η τελευταία φυσαλίδα ατμού υγροποιηθεί. Στο διάγραμμα $p-T$ (Σχήμα Π3-3γ), η διεργασία της ισόχωρης θέρμανσης του ρευστού στο σωλήνα A παριστάνεται από την καμπύλη A_1a (η οποία αποτελεί τμήμα της καμπύλης ατμοποίησης) και την ευθεία aA_2 .

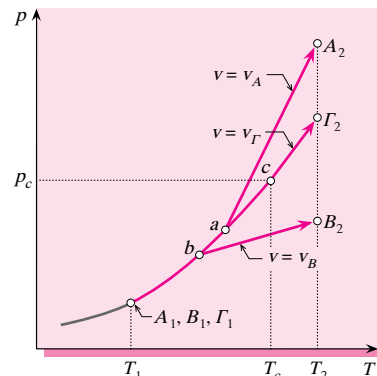
2^ο Πείραμα Όταν ο σωλήνας B βρίσκεται στη θερμοκρασία T_1 , η κατάσταση του περιεχόμενου ρευστού θα παριστάνεται στο διάγραμμα $p-v$ με το σημείο B_1 , το οποίο βρίσκεται επάνω στο οριζόντιο τμήμα της ισόθερμης T_1 και σε τέτοια θέση, ώστε ο αντίστοιχος ειδικός όγκος να είναι μεγαλύτερος από τον κρίσιμο ειδικό όγκο του ρευστού ($v_B > v_c$). Κατά τη θέρμανση του σωλήνα, η μεταβολή που υφίσταται το ρευστό είναι ισόχωρη, επομένως, οι διαδοχικές καταστάσεις του θα βρίσκονται επάνω στην κατακόρυφη γραμμή η οποία τέμνει την καμπύλη κορεσμού στο σημείο b και την ισόθερμη T_2 στο σημείο B_2 . Επειδή στο σημείο b αντιστοιχεί ποσότητα ατμού 100%, έπεται ότι, κατά τη θέρμανση του σωλήνα B , η ποσότητα του υγρού ελαττώνεται και τελικώς εξαφανίζεται. Δηλαδή, στην περίπτωση αυτή, ο μηνίσκος που διαχωρίζει τις δύο φάσεις του συστήματος θα μετακινηθεί προς τη βάση του σωλήνα, ώσπου να εξαφανιστεί τελείως, όταν και η τελευταία σταγόνα υγρού ατμοποιηθεί. Στο διάγραμμα $p-T$, η διεργασία της ισόχωρης θέρμανσης του ρευστού στο σωλήνα B παριστάνεται με την καμπύλη B_1b (η οποία αποτελεί τμήμα της καμπύλης ατμοποίησης) και την ευθεία bB_2 .



Σχήμα Π3-3α



Σχήμα Π3-3β



Σχήμα Π3-3γ

3° Πείραμα Όταν ο σωλήνας G βρίσκεται στη θερμοκρασία T_1 , η κατάσταση του περιεχόμενου ρευστού θα παριστάνεται στο διάγραμμα $p-v$ με το σημείο Γ_1 , το οποίο βρίσκεται επάνω στο οριζόντιο τμήμα της ισόθερμης T_1 και σε τέτοια θέση, ώστε ο αντίστοιχος ειδικός όγκος να είναι ίσος με τον κρίσιμο ειδικό όγκο ($v_T = v_c$). Κατά τη θέρμανση του σωλήνα, η μεταβολή που υφίσταται το ρευστό είναι ισόχωρη, επομένως, οι διαδοχικές καταστάσεις του θα βρίσκονται επάνω στην κατακόρυφη γραμμή η οποία διέρχεται από το κρίσιμο σημείο c και τέμνει την ισόθερμη T_2 στο σημείο Γ_2 . Στην περίπτωση αυτή, θα παρατηρήσουμε ότι κατά τη θέρμανση του σωλήνα G , η θέση του μηνίσκου που διαχωρίζει τις δύο φάσεις του συστήματος δε μεταβάλλεται σημαντικά. Εάν εξακολουθήσουμε να θερμαίνουμε το σωλήνα, θα παρατηρήσουμε ότι, όσο το ρευστό πλησιάζει στο κρίσιμο σημείο, τα όρια του μηνίσκου αρχίζουν να γίνονται ολοένα και πιο ασαφή και, όταν η θερμοκρασία γίνει ίση με την κρίσιμη θερμοκρασία T_c , η επιφάνεια που διαχωρίζει το υγρό από τον ατμό παύει αποτόμως να διακρίνεται. Αυτό υποδηλώνει ότι, στο κρίσιμο σημείο, το υγρό και ο ατμός έχουν τον αυτό δείκτη διάθλασης ή οι πυκνότητες αυτών γίνονται ίσες. Άρα, στο κρίσιμο σημείο, δεν είναι δυνατόν να γίνεται διάκριση μεταξύ της υγρής και της ατμώδους φάσης. Στο διάγραμμα $p-T$, η διεργασία της ισόχωρης θέρμανσης του ρευστού στο σωλήνα G παριστάνεται με την καμπύλη Γ_1c (η οποία αποτελεί τμήμα της καμπύλης ατμοποίησης) και την ευθεία $c\Gamma_2$, η οποία βρίσκεται στην προέκταση της καμπύλης κορεσμού.

3-10 Ειδικές Μορφές Καταστάσεων Καθαρού Ρευστού

Ένα καθαρό ρευστό μπορεί να εμφανίζεται με έξι διαφορετικές μορφές καταστάσεων, ανάλογα με το ενεργειακό του περιεχόμενο. Οι έξι αυτές μορφές είναι γνωστές ως *υπόψυκτο* ή *συμπιεσμένο υγρό*, *κορεσμένο υγρό*, *υγρός ατμός*, *κορεσμένος ατμός*, *υπέρθερμος ατμός* και *υπερκρίσιμο ρευστό*. Για την καλύτερη κατανόηση των εννοιών αυτών, θα περιγράψουμε τις δύο βασικές μεθόδους μετατροπής υγρού σε αέριο, τη *θέρμανση υπό σταθερή πίεση* και την *εκτόνωση υπό σταθερή θερμοκρασία*, χρησιμοποιώντας για την απεικόνισή τους τα διδιάστατα διαγράμματα $p-T$, $p-v$ και $T-v$.

ΙΣΟΒΑΡΗΣ ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΥΓΡΟΥ

Θεωρούμε ως σύστημα 1 kg νερού περιεχόμενο στη διάταξη κυλίνδρου-εμβόλου που φαίνεται στο Σχήμα 3-10. Υποθέτουμε ότι η πίεση στον κύλινδρο είναι $p = 1$ atm και η αρχική θερμοκρασία 25°C (σημείο 1). Το σύστημα αρχίζει να θερμαίνεται με τέτοιο ρυθμό, ώστε η διεργασία που υφίσταται το νερό να είναι στατικότροπη. Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, η πίεση του συστήματος παραμένει σταθερή, αφού εξαρτάται μόνο από το βάρος του εμβόλου και την ατμοσφαιρική πίεση, τα οποία όμως είναι σταθερά. Η προσθήκη θερμότητας στο νερό προκαλεί σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας και πολύ μικρή αύξηση του ειδικού όγκου του συστήματος. Όταν η θερμοκρασία φτάσει στους

ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΕΚΤΟΝΩΣΗ ΥΓΡΟΥ

Θεωρούμε ως σύστημα 1 kg νερού περιεχόμενο στη διάταξη κυλίνδρου-εμβόλου που φαίνεται στο Σχήμα 3-11. Ο κύλινδρος βρίσκεται μέσα σε μια δεξαμενή μεγάλης θερμοχωρητικότητας, ώστε η θερμοκρασία του να διατηρείται σταθερή, ίση με $T = 100^\circ\text{C}$. Ας υποθέσουμε ότι αρχικά το έμβολο βρίσκεται σε τέτοια θέση (σημείο 1), ώστε η πίεση στον κύλινδρο να είναι $p_1 = 50$ atm. Αρχίζουμε να κινούμε το έμβολο προς τα δεξιά πολύ αργά, οπότε ο ειδικός όγκος του συστήματος αυξάνεται και η πίεση ελαττώνεται. Αυτό συνεχίζεται έως ότου το έμβολο φθάσει σε κάποια θέση (σημείο 2), στην οποία η πίεση στον κύλινδρο είναι ίση με $p_2 = 1$ atm.

100 °C (σημείο 2), η επιπλέον προσθήκη θερμότητας έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή μέρους του υγρού νερού σε ατμό (σημείο 3). Η θερμοκρασία 100 °C είναι η *θερμοκρασία κορεσμού* T_s του νερού για πίεση 1 atm. Κατά τη διάρκεια της ατμοποίησης του υγρού, η θερμοκρασία και η πίεση παραμένουν σταθερές, αλλά ο ειδικός όγκος αυξάνεται σημαντικά. Αυτό συνεχίζεται έως ότου και η τελευταία σταγόνα υγρού μετατραπεί σε ατμό (σημείο 4). Η περαιτέρω προσθήκη θερμότητας στο νερό προκαλεί αύξηση τόσο της θερμοκρασίας όσο και του ειδικού όγκου. Η θέρμανση του συστήματος διακόπτεται όταν η θερμοκρασία του φτάσει στους 150 °C (σημείο 5).

Υπόψυκτο Υγρό: Είναι η κατάσταση εκείνη (Σχήμα 3-10α₁) στην οποία η θερμοκρασία του ρευστού είναι μικρότερη από τη θερμοκρασία κορεσμού του ($T_1 < T_s$) για την υπάρχουσα πίεση p ή ο ειδικός όγκος του είναι μικρότερος από τον ειδικό όγκο υγρού σε κορεσμένη κατάσταση ($v_1 < v_\ell$) για την πίεση p (Σχήμα 3-10α₂). Το *υπόψυκτο υγρό* ονομάζεται και *συμπιεσμένο υγρό*.

Κορεσμένο Υγρό: Είναι η κατάσταση εκείνη (Σχήμα 3-10β₁) στην οποία η θερμοκρασία του ρευστού είναι ίση με τη θερμοκρασία κορεσμού του ($T_2 = T_s$) για την υπάρχουσα πίεση p ή ο ειδικός όγκος του είναι ίσος με τον ειδικό όγκο υγρού σε κορεσμένη κατάσταση ($v_2 = v_\ell$) για την πίεση p (Σχήμα 3-10β₂).

Κορεσμένος Ατμός: Είναι η κατάσταση εκείνη (Σχήμα 3-10δ₁) στην οποία η θερμοκρασία του ρευστού είναι ίση με τη θερμοκρασία κορεσμού του ($T_4 = T_s$) για την υπάρχουσα πίεση p ή ο ειδικός όγκος του είναι ίσος με τον ειδικό όγκο ατμού σε κορεσμένη κατάσταση ($v_4 = v_g$) για την πίεση p (Σχήμα 3-10δ₂).

Υγρός Ατμός: Είναι μείγμα κορεσμένου υγρού και κορεσμένου ατμού για την υπάρχουσα πίεση p . Η θερμοκρασία ενός

Μετά το σημείο αυτό, η περαιτέρω αύξηση του όγκου έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή μέρους του υγρού νερού σε ατμό (σημείο 3). Η πίεση 1 atm είναι η *πίεση κορεσμού* p_s του νερού για θερμοκρασία 100 °C. Κατά τη διάρκεια της ατμοποίησης του υγρού, η θερμοκρασία και η πίεση παραμένουν σταθερές, αλλά ο ειδικός όγκος αυξάνεται σημαντικά. Αυτό συνεχίζεται έως ότου και η τελευταία σταγόνα υγρού μετατραπεί σε ατμό (σημείο 4). Η συνέχιση της κίνησης του εμβόλου προς τα δεξιά προκαλεί αύξηση του ειδικού όγκου και μείωση της πίεσης. Η κίνηση του εμβόλου διακόπτεται όταν η πίεση του συστήματος γίνει ίση με 0,5 atm (σημείο 5).

Συμπιεσμένο Υγρό: Είναι η κατάσταση εκείνη (Σχήμα 3-11α₁) στην οποία η πίεση του ρευστού είναι μεγαλύτερη από την πίεση κορεσμού του ($p_1 > p_s$) για την υπάρχουσα θερμοκρασία T ή ο ειδικός όγκος του είναι μικρότερος από τον ειδικό όγκο υγρού σε κορεσμένη κατάσταση ($v_1 < v_\ell$) για τη θερμοκρασία T (Σχήμα 3-11α₂). Το *συμπιεσμένο υγρό* ονομάζεται και *υπόψυκτο υγρό*.

Κορεσμένο Υγρό: Είναι η κατάσταση εκείνη (Σχήμα 3-11β₁) στην οποία η πίεση του ρευστού είναι ίση με την πίεση κορεσμού του ($p_2 = p_s$) για την υπάρχουσα θερμοκρασία T ή ο ειδικός όγκος του είναι ίσος με τον ειδικό όγκο υγρού σε κορεσμένη κατάσταση ($v_2 = v_\ell$) για τη θερμοκρασία T (Σχήμα 3-11β₂).

Κορεσμένος Ατμός: Είναι η κατάσταση εκείνη (Σχήμα 3-11δ₁) στην οποία η πίεση του ρευστού είναι ίση με την πίεση κορεσμού του ($p_4 = p_s$) για την υπάρχουσα θερμοκρασία T ή ο ειδικός όγκος του είναι ίσος με τον ειδικό όγκο ατμού σε κορεσμένη κατάσταση ($v_4 = v_g$) για τη θερμοκρασία T (Σχήμα 3-11δ₂).

Υγρός Ατμός: Είναι μείγμα κορεσμένου υγρού και κορεσμένου ατμού για την υπάρχουσα θερμοκρασία T . Η πίεση ενός

τέτοιου μείγματος (Σχήμα 3-10γ₁) είναι προφανώς ίση με τη θερμοκρασία κορεσμού της καθαρής ουσίας ($T_3 = T_s$) για την πίεση p ή ο ειδικός όγκος αυτού είναι μεγαλύτερος από τον ειδικό όγκο κορεσμένου υγρού και μικρότερος από τον ειδικό όγκο κορεσμένου ατμού ($v_\ell < v_3 < v_g$) για την πίεση p (Σχήμα 3-10γ₂).

Υπέρθερμος Ατμός: Είναι η κατάσταση εκείνη (Σχήμα 3-10ε₁) στην οποία η θερμοκρασία του ρευστού είναι μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία κορεσμού του ($T_5 > T_s$) για την υπάρχουσα πίεση p ή ο ειδικός όγκος του είναι μεγαλύτερος από τον ειδικό όγκο ατμού σε κορεσμένη κατάσταση ($v_5 > v_g$) για την πίεση p (Σχήμα 3-10ε₂).

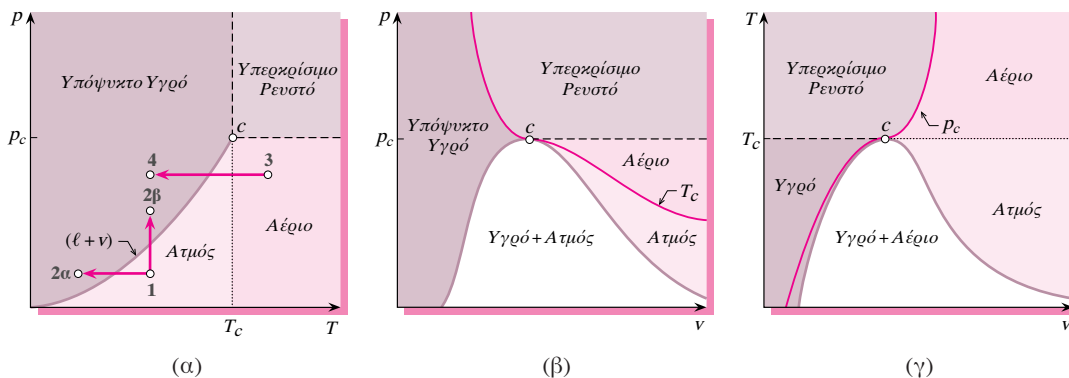
τέτοιου μείγματος (Σχήμα 3-11γ₁) είναι προφανώς ίση με την πίεση κορεσμού της καθαρής ουσίας ($p_3 = p_s$) για τη θερμοκρασία T ή ο ειδικός όγκος αυτού είναι μεγαλύτερος από τον ειδικό όγκο κορεσμένου υγρού και μικρότερος από τον ειδικό όγκο κορεσμένου ατμού ($v_\ell < v_3 < v_g$) για την πίεση p (Σχήμα 3-11γ₂).

Υπέρθερμος Ατμός: Είναι η κατάσταση εκείνη (Σχήμα 3-11ε₁) στην οποία η πίεση του ρευστού είναι μικρότερη από την πίεση κορεσμού του ($p_5 < p_s$) για την υπάρχουσα θερμοκρασία T ή ο ειδικός όγκος του είναι μεγαλύτερος από τον ειδικό όγκο ατμού σε κορεσμένη κατάσταση ($v_5 > v_g$) για τη θερμοκρασία T (Σχήμα 3-11ε₂).

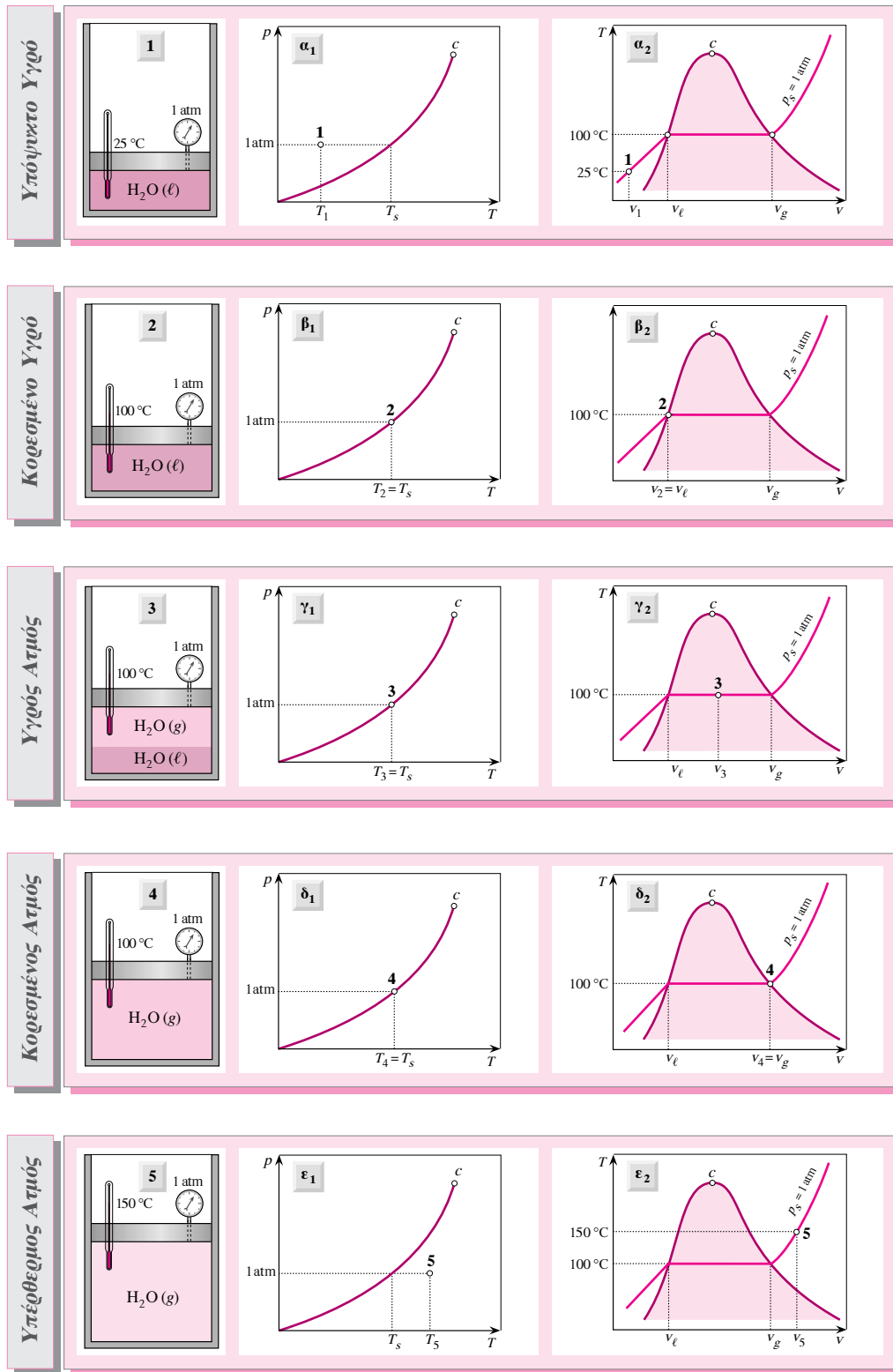
Η διαδικασία εύρεσης του είδους της κατάστασης μιας καθαρής ουσίας, για την οποία είναι γνωστές οι τιμές δύο ανεξάρτητων εντατικών ιδιοτήτων, δίνεται με τη μορφή διαγραμμάτων ροής στα Σχήματα 3-18 και 3-19. Για την εφαρμογή της διαδικασίας αυτής απαιτούνται Πίνακες ιδιοτήτων κορεσμένης κατάστασης της ουσίας (§3-12).

Διασάφηση των Εννοιών Ατμός και Αέριο: Η διάκριση μεταξύ ατμού και αερίου έχει να κάνει με τον τρόπο μετατροπής αυτών σε υγρό. Συγκεκριμένα, ο ατμός μπορεί να μετατραπεί σε υγρό με δύο τρόπους (βλ. Σχήμα 3-12α): είτε με ψύξη υπό σταθερή πίεση (διεργασία 1 → 2α) είτε με συμπίεση υπό σταθερή θερμοκρασία (διεργασία 1 → 2β). Αντίθετα, το αέριο μπορεί να μετατραπεί σε υγρό μόνο με ψύξη υπό σταθερή πίεση (διεργασία 3 → 4). Συνήθως οι όροι "ατμός" και "αέριο" χρησιμοποιούνται εναλλακτικά, χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η παραπάνω διάκριση αυτών.

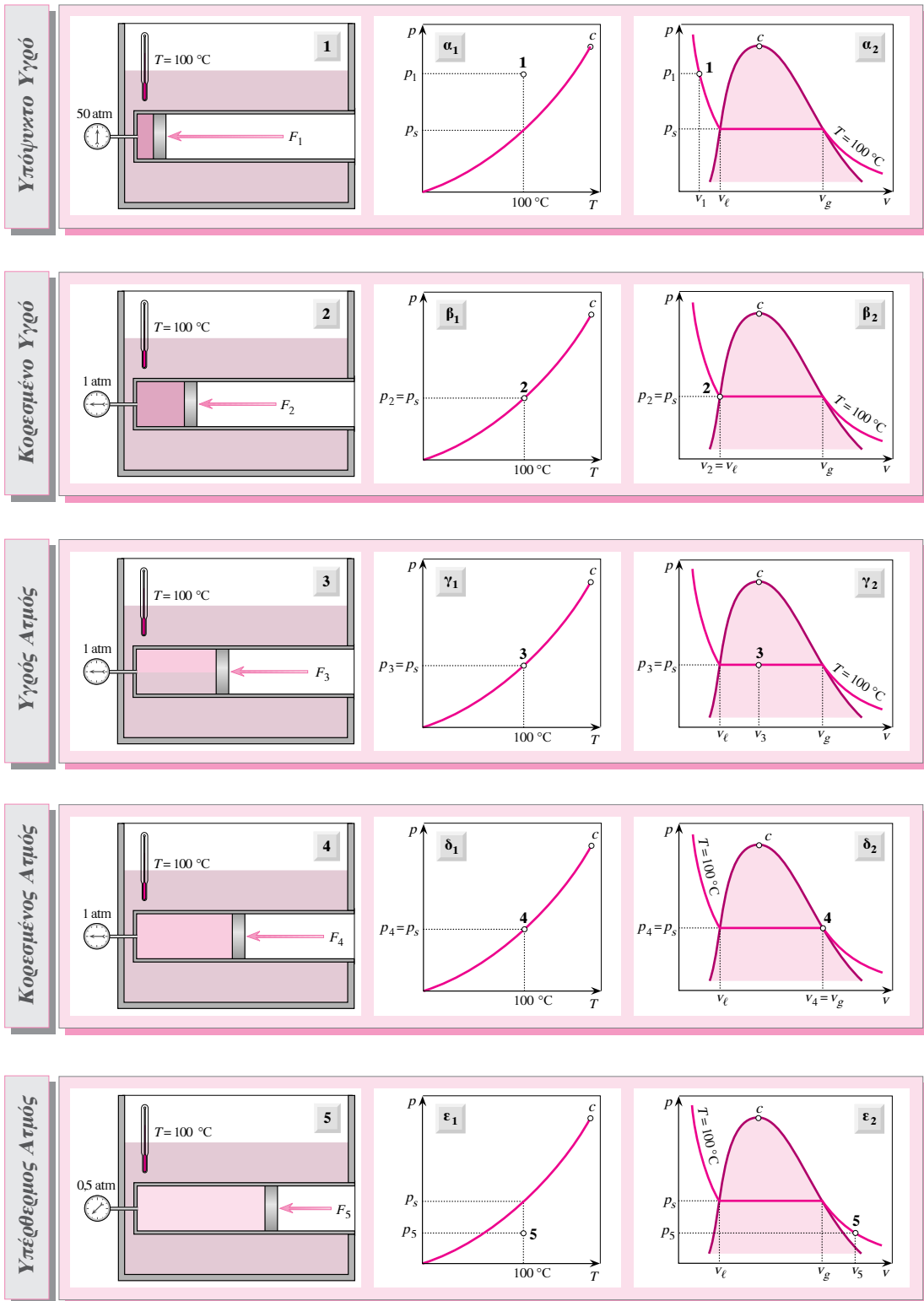
Υπερκόρισμο Ρευστό: Πρόκειται για τη φάση μιας καθαρής χημικής ουσίας σε πιέσεις και θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τις κρίσιμες (βλ. διαγράμματα $p-T$, $p-v$ και $T-v$ στο Σχήμα 3-12). Οι διακεκομμένες γραμμές που οριοθετούν την υπερκόριστη περιοχή στο διάγραμμα φάσεων δεν είναι καμπύλες κορεσμού που διαχωρίζουν



Σχήμα 3-12 Απεικόνιση των μονοφασικών περιοχών και της περιοχής κορεσμού μιας καθαρής χημικής ουσίας στα διαγράμματα: (α) $p-T$, (β) $p-v$ και (γ) $T-v$.



Σχήμα 3-10 Μετατροπή καθαρής χημικής ουσίας από υγρό σε αέριο με ισοβαρή θέρμανση.



Σχήμα 3-11 Μετατροπή καθαρής χημικής ουσίας από υγρό σε αέριο με ισόθερμη εκτόνωση.

φάσεις (όπως η καμπύλη ατμοποίησης), αλλά καθορίζουν τα όρια των μονοφασικών περιοχών υγρού και αερίου. Είναι προφανές ότι το υπερκρίσιμο ρευστό δεν μπορεί να θεωρηθεί ούτε υγρό (αφού δεν ατμοποιείται με ισόθερμη μείωση της πίεσης) ούτε αέριο (αφού δεν υγροποιείται με ισοβαρή ψύξη).

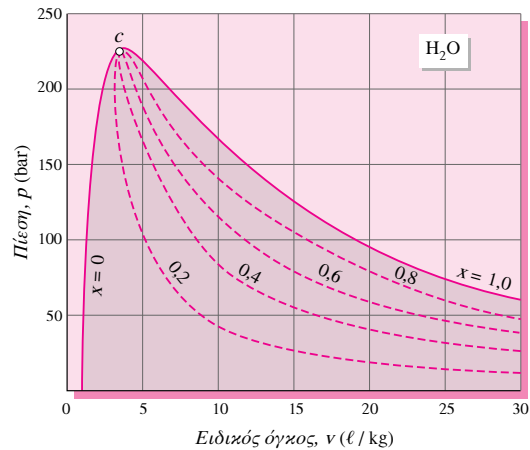
Τα υπερκρίσιμα ρευστά έχουν ορισμένες χαρακτηριστικές ιδιότητες, όπως χαμηλό ιξώδες, μηδενική επιφανειακή τάση, σχετικά μεγάλη συμπιεστότητα και πυκνότητα συγκρίσιμη με εκείνη των υγρών. Λόγω των ιδιοτήτων αυτών, τα ρευστά της κατηγορίας αυτής είναι άριστοι διαλύτες για στερεά και υγρά. Την υψηλή διαλυτική ικανότητα των ρευστών στην υπερκρίσιμη περιοχή την εκμεταλλευόμαστε σε διάφορες εφαρμογές, όπως στη χρωματογραφία και το διαχωρισμό ουσιών με τη μέθοδο της εκχύλισης. Για παράδειγμα, η μέθοδος της υπερκρίσιμης εκχύλισης χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση της καφεΐνης από τον καφέ, την παραγωγή βύνης από το λυκίσκο και την παραγωγή ενζύμων και φαρμακευτικών ουσιών. Ο συνηθέστερος υπερκρίσιμος διαλύτης είναι το διοξείδιο του άνθρακα και αυτό, επειδή έχει χαμηλή κρίσιμη θερμοκρασία ($T_c = 304,1 \text{ K}$), σχετικά χαμηλή κρίσιμη πίεση ($p_c = 73,7 \text{ bar}$), χαμηλό κόστος, δεν αναφλέγεται και δεν είναι τοξικό.

3-11 Ποιότητα

Ως γνωστόν, ο υγρός ατμός είναι μείγμα κορεσμένου υγρού και κορεσμένου ατμού σε ισορροπία. Η αναλογία των δύο φάσεων στο μείγμα υγρού-ατμού εκφράζεται ποσοτικά με την **ποιότητα**, x , η οποία ορίζεται από τη σχέση:

$$x = \frac{m_g}{m_\ell + m_g} \quad (3-9)$$

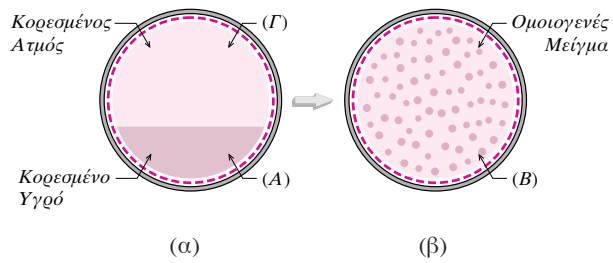
όπου m_g είναι η μάζα του ατμού και m_ℓ η μάζα του υγρού στο μείγμα. Η ποιότητα είναι **εντατική** ιδιότητα και ορίζεται μόνο για κορεσμένες καταστάσεις. Έτσι, ο όρος "ποιότητα" δεν έχει φυσικό νόημα για καταστάσεις υπόψυκτου υγρού και υπέρθερμου ατμού. Οι τιμές της ποιότητας x κυμαίνονται μεταξύ μηδέν και ένα ($0 \leq x \leq 1$). Οι ακραίες τιμές του x αντιστοιχούν σε **μονοφασικές** καταστάσεις **κορεσμένου υγρού** ($x = 0$) και **κορεσμένου ατμού** ($x = 1$). Αν και ορίζεται ως λόγος, η ποιότητα x εκφράζεται συχνά και ως ποσοστό επί τοίς εκατό (%). Στα διαγράμματα ιδιοτήτων, οι καμπύλες σταθερής ποιότητας συγκλίνουν στο κρίσιμο σημείο. Στο Σχήμα 3-13 απεικονίζονται η περιοχή κορεσμού και μερικές **ισοποιοτικές** καμπύλες για το νερό στο διάγραμμα $p-v$.



Σχήμα 3-13 Ισοποιοτικές καμπύλες για νερό.

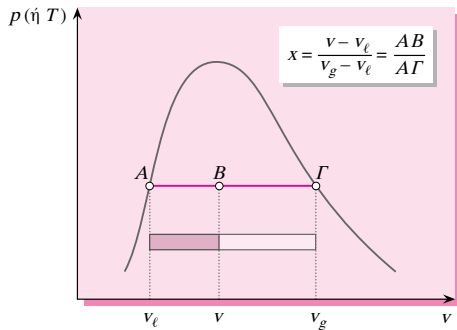
Οι ιδιότητες ενός μείγματος δύο ή περισσότερων φάσεων σε ισορροπία μπορεί πάντα να εκφραστούν ως συνάρτηση των ιδιοτήτων των επιμέρους φάσεων και της αναλογίας αυτών στο μείγμα. Ας δούμε ποιά είναι η σχέση που δίνει π.χ. τον ειδικό όγκο ενός διφασικού συστήματος που αποτελείται από μείγμα υγρού και ατμού σε ισορροπία (Σχήμα 3-14α). Έστω ότι το συγκεκριμένο σύστημα παριστάνεται στο διάγραμμα $p-v$ (ή $T-v$) με το

σημείο B , στο οποίο αντιστοιχεί τιμή ειδικού όγκου $v_B = v$ (Σχήμα 3-15). Όμως, το θεωρούμενο σύστημα είναι ετερογενές, συνεπώς, ο ειδικός όγκος δεν έχει παντού την ίδια τιμή. Τότε ποιά είναι η σημασία του ειδικού όγκου v ; Η απάντηση στο ερώτημα αυτό είναι ότι, στην περίπτωση αυτή, ο ειδικός όγκος είναι μέση ιδιότητα ενός υποθετικού ομοιογενούς συστήματος, το οποίο δημιουργείται με διασπορά του υγρού με τη μορφή σταγονιδίων στην αέρια φάση (Σχήμα 3-14β). Το ίδιο βέβαια ισχύει και για τις άλλες ειδικές ιδότητες του συστήματος.



Σχήμα 3-14 Μείγμα υγρού και ατμού σε ισορροπία: (α) πραγματική και (β) υποθετική κατάσταση.

Η κατάσταση του κορεσμένου υγρού και του κορεσμένου ατμού που υπάρχουν σε ισορροπία στο μείγμα παριστάνονται με τα σημεία A και Γ , αντίστοιχα. Ο ειδικός όγκος του κορεσμένου υγρού είναι $v_A = v_\ell$ και του κορεσμένου ατμού $v_\Gamma = v_g$. Να σημειωθεί ότι αυτό ισχύει για τις φάσεις όλων των μειγμάτων υγρού-ατμού τα οποία παριστάνονται με σημεία που βρίσκονται επάνω στη γραμμή $A\Gamma$. Δηλαδή, οι ιδιότητες του κορεσμένου υγρού είναι οι ίδιες είτε αυτό υπάρχει μόνο του ή συνυπάρχει σε ισορροπία με κορεσμένο ατμό. Το μόνο που αλλάζει κατά τη διάρκεια της ατμοποίησης μιας καθαρής ουσίας είναι η ποσότητα του κορεσμένου υγρού στο μείγμα, όχι όμως και οι ιδιότητες αυτού. Η ίδια παρατήρηση ισχύει και για τις ιδιότητες του κορεσμένου ατμού.



Σχήμα 3-15 Απεικόνιση της ποιότητας υγρού ατμού στο διάγραμμα $p-v$ (ή $T-v$).

Ήδη μπορούμε να προχωρήσουμε στην εύρεση της σχέσης που δίνει τον ειδικό όγκο v του υγρού ατμού ως συνάρτηση των ειδικών όγκων v_ℓ και v_g και της ποιότητας x του μείγματος. Εάν m_0 είναι η ολική μάζα και V_0 ο ολικός όγκος του μείγματος, τότε ο ειδικός όγκος v αυτού δίνεται από τη σχέση,

$$v = \frac{V_0}{m_0} = \frac{V_\ell + V_g}{m_\ell + m_g} = \frac{m_\ell v_\ell + m_g v_g}{m_\ell + m_g} = \frac{m_\ell}{m_\ell + m_g} v_\ell + \frac{m_g}{m_\ell + m_g} v_g \quad (3-10)$$

ή χρησιμοποιώντας την εξίσωση ορισμού της ποιότητας, [Εξ. (3-9)]:

$$v = (1 - x) v_\ell + x v_g \quad (3-11)$$

όπου $(1 - x)$ είναι το κλάσμα μάζας του υγρού στο μείγμα.

Η σχέση (3-11) μπορεί να γραφεί και με την ακόλουθη μορφή:

$$v = v_\ell + x (v_g - v_\ell) \quad (3-12)$$

Λύνοντας την τελευταία εξίσωση ως προς την ποιότητα x προκύπτει η σχέση:

$$x = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell} \quad (3-13)$$

Όπως φαίνεται στο Σχήμα (3-15), για δεδομένη πίεση (ή θερμοκρασία), ο αριθμητής της εξίσωσης (3-13) παριστάνει την απόσταση AB μεταξύ της κατάστασης του θεωρούμενου συστήματος και της κατάστασης του αντίστοιχου κορεσμένου υγρού και ο παρονομαστής το μήκος της οριζόντιας γραμμής AG που συνδέει τις καταστάσεις του κορεσμένου υγρού και του κορεσμένου ατμού που υπάρχουν σε ισορροπία στο μείγμα. Επομένως, όταν η ποιότητα x είναι 50 %, το σημείο B που παριστάνει την κατάσταση του διφασικού συστήματος βρίσκεται στο μέσο της γραμμής AG .

Με το ίδιο σκεπτικό που οδήγησε στη διατύπωση της εξίσωσης (3-12), μπορούμε να καταλήξουμε και στις εξισώσεις που δίνουν την *ειδική εσωτερική ενέργεια*, u , την *ειδική ενθαλπία* h και την *ειδική εντροπία* s των κορεσμένων μειγμάτων υγρού – ατμού. Όλες αυτές οι εξισώσεις έχουν την ίδια μορφή και μπορεί να θεωρηθούν ως επιμέρους μορφές της ακόλουθης γενικής σχέσης:

$$\varphi = \varphi_\ell + x(\varphi_g - \varphi_\ell) \quad (3-14)$$

όπου με το σύμβολο φ παριστάνονται οι ειδικές ιδιότητες v , u , h και s του μείγματος. Οι τιμές του μεγέθους φ κυμαίνονται πάντα μεταξύ των τιμών των ιδιοτήτων φ_ℓ και φ_g του κορεσμένου υγρού και του κορεσμένου ατμού, αντίστοιχα, δηλαδή:

$$\varphi_\ell \leq \varphi \leq \varphi_g \quad (3-15)$$

Επισημάνση: Στο σημείο αυτό και με αναφορά στο διφασικό μείγμα υγρού – ατμού (Σχήμα 3-15), μπορούμε να κατανοήσουμε την ουσιαστική διαφορά μεταξύ του κανόνα φάσεων του Gibbs, [Εξ. (3-1)], και της καταστατικής αρχής (§2-3).

- Ο *κανόνας φάσεων του Gibbs* ορίζει ότι, για το συγκεκριμένο σύστημα, αρκεί μία μόνο εντατική ιδιότητα, π.χ. η πίεση (ή η θερμοκρασία), για να καθορίσει πλήρως την κατάσταση ισορροπίας *κάθε φάσης* που υπάρχει στο μείγμα, όχι όμως και την κατάσταση του ίδιου του συστήματος.
- Αντίθετα, η *καταστατική αρχή* αναφέρεται στην κατάσταση του *συστήματος* και ορίζει ότι για τον καθορισμό της απαιτούνται δύο ανεξάρτητες εντατικές ιδιότητες, π.χ. η πίεση (ή η θερμοκρασία) και η ποιότητα.

3-12 Πίνακες Ιδιοτήτων

Για πολλές καθαρές ουσίες (στοιχεία ή χημικές ενώσεις), οι ιδιότητές τους παρουσιάζονται συνήθως με τη μορφή πινάκων. Στους Πίνακες Σ10-1, Σ10-2 και Σ10-3 δίνονται οι ιδιότητες για το νερό, την *αμμωνία* και το *Freon-134a*, αντίστοιχα. Για κάθε ουσία, οι ιδιότητες κορεσμένης, υπέρθερμης και υπόψυκτης κατάστασης τοποθετούνται σε χωριστούς πίνακες. Η πιο πλήρης σειρά πινάκων είναι αυτή με τις ιδιότητες του νερού, δείγματα των οποίων παρατίθενται στο Σχήμα 3-16 για περαιτέρω επεξηγήσεις.

Πίνακες Ιδιοτήτων Κορεσμένης Κατάστασης: Υπάρχουν δύο είδη πινάκων της κατηγορίας αυτής: οι *πίνακες θερμοκρασίας* (Σ10-1A, Σ10-1E, Σ10-2A και Σ10-3A) και οι *πίνακες πίεσης* (Σ10-1B, Σ10-2B και Σ10-3B). Στους πρώτους, ως ανεξάρτητη μεταβλητή (πρώτη στήλη) χρησιμοποιείται η θερμοκρασία και στους δεύτερους η πίεση. Κατά τα λοιπά και τα δύο είδη πινάκων παρέχουν τις ίδιες πληροφορίες. Έτσι, για δεδομένη θερμοκρασία T (ή πίεση p) δίνουν την αντίστοιχη τάση ατμών p_s (ή τη θερμοκρασία κορεσμού T_s), τον ειδικό όγκο, την ειδική εσωτερική ενέργεια, την ειδική

Πίνακας Σ10-1Α Ιδιότητες κορεσμένου νερού: Πίνακας Θερμοκρασίας											
T	p_s	v_ℓ	v_g	u_ℓ	u_g	h_ℓ	$h_{\ell g}$	h_g	s_ℓ	s_g	T
°C	kPa	m ³ /kg		kJ/kg		kJ/kg			kJ/(kg·K)		K
96	86,543	0,001041	1,9153	402,11	2501,8	402,20	2267,5	2669,7	1,2615	7,4042	369
97	89,751	0,001041	1,8510	406,33	2503,0	406,42	2264,9	2671,3	1,2729	7,3919	370
98	93,067	0,001042	1,7893	410,53	2504,1	410,63	2262,3	2672,9	1,2842	7,3796	371
99	96,482	0,001043	1,7300	414,75	2505,3	414,85	2259,6	2674,5	1,2956	7,3675	372
100	101,325	0,001044	1,6730	418,95	2506,5	419,06	2257,0	2676,0	1,3069	7,3554	373

Πίνακας Σ10-1Β Ιδιότητες κορεσμένου νερού: Πίνακας Πίεσης											
p	T_s	v_ℓ	v_g	u_ℓ	u_g	h_ℓ	$h_{\ell g}$	h_g	s_ℓ	s_g	p
kPa	°C	m ³ /kg		kJ/kg		kJ/kg			kJ/(kg·K)		bar
95	98,20	0,001042	1,7770	411,39	2504,4	411,49	2261,7	2673,2	1,2866	7,3771	0,950
100	99,63	0,001043	1,6937	417,41	2506,1	417,51	2257,9	2675,4	1,3027	7,3598	1,000
101,325	100,00	0,001044	1,6730	418,95	2506,5	419,06	2256,9	2676,0	1,3069	7,3554	1,013
120	104,81	0,001048	1,4281	439,23	2512,1	439,36	2244,1	2683,4	1,3609	7,2984	1,200
140	109,32	0,001051	1,2363	458,27	2517,2	458,42	2231,9	2690,3	1,4109	7,2466	1,400

Πίνακας Σ10-1Γ Ιδιότητες υπέρθερμου νερού					Πίνακας Σ10-1Δ Ιδιότητες υπόψυκτου νερού						
$p = 100 \text{ kPa} (= 1 \text{ bar})$					$p = 100 \text{ kPa} (= 1 \text{ bar})$						
T		v	u	h	s	T		v	u	h	s
°C		m ³ /kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/(kg·K)	°C		m ³ /kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/(kg·K)
T_s	ℓ	0,00104	417,41	417,51	1,3027	60		0,001017	251,12	251,22	0,8312
99,63	g	1,69373	2506,06	2675,43	7,3598	70		0,001023	292,96	293,07	0,9549
100		1,69578	2506,62	2676,20	7,3612	80		0,001029	334,86	334,97	1,0753
150		1,93636	2582,75	2776,38	7,6133	90		0,001036	376,85	376,96	1,1925
200		2,17226	2658,05	2875,27	7,8342	T_s	ℓ	0,001043	417,41	417,51	1,3027
250		2,40604	2733,73	2974,33	8,0332	99,63	g	1,693731	2506,06	2675,43	7,3598

Σχήμα 3-16 Δείγματα πινάκων με ιδιότητες νερού σε διάφορες καταστάσεις.

ενθαλπία και την ειδική εντροπία του κορεσμένου υγρού (v_ℓ , u_ℓ , h_ℓ , s_ℓ) και του κορεσμένου ατμού (v_g , u_g , h_g , s_g). Επίσης, δίνουν και την ενθαλπία ατμοποίησης $h_{\ell g}$, η οποία είναι ίση με τη διαφορά των ειδικών ενθαλπιών h_g και h_ℓ ($h_{\ell g} = h_g - h_\ell$).

Πίνακες Ιδιοτήτων Υπέρθερμης Κατάστασης: Οι πίνακες ιδιοτήτων της κατηγορίας αυτής (Σ10-1Γ, Σ10-2Γ και Σ10-3Γ) είναι πίνακες διπλής εισόδου, με ανεξάρτητες μεταβλητές τη θερμοκρασία T και την πίεση p και εξαρτημένες μεταβλητές τις ιδιότητες v , u , h και s του υπέρθερμου ατμού. Οι τιμές των μεγεθών v , u , h και s τοποθετούνται στους πίνακες με βάση τη θερμοκρασία για επιλεγμένες πιέσεις, ξεκινώντας με δεδομένα κορεσμένου υγρού (ℓ) και κορεσμένου ατμού (g).

Πίνακες Ιδιοτήτων Υπόψυκτης Κατάστασης: Η μορφή των πινάκων αυτών είναι παρόμοια με εκείνη των πινάκων υπέρθερμης κατάστασης. Οι τιμές των μεγεθών v , u , h και s του υπόψυκτου υγρού τοποθετούνται στους πίνακες με βάση τη θερμοκρασία για επιλεγμένες πιέσεις, καταλήγοντας με δεδομένα κορεσμένου υγρού (ℓ) και κορεσμένου ατμού (g). Για τις περισσότερες ουσίες, δεν υπάρχουν δεδομένα για υπόψυκτη κατάσταση, λόγω κυρίως της μικρής επίδρασης της πίεσης στις ιδιότητες υπόψυκτου υγρού. Στο παρόν βιβλίο υπάρχουν δεδομένα μόνο για υπόψυκτο νερό (Πίνακας Σ10-1Δ).

Στις περιπτώσεις που δεν υπάρχουν πίνακες υπόψυκτης κατάστασης, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τους πίνακες κορεσμένης κατάστασης, θεωρώντας το υπόψυκτο υγρό σαν κορεσμένο υγρό της ίδιας θερμοκρασίας. Δηλαδή, δεχόμαστε ότι:

$$\varphi(p, T) \approx \varphi_{\ell @ T} \tag{3-16}$$

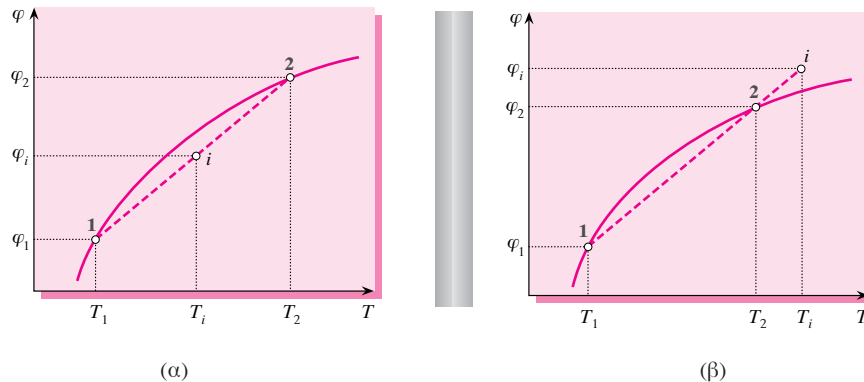
όπου φ παριστάνει ένα από τα μεγέθη v, u, h και s . Ο δείκτης $\ell @ T$ σημαίνει "κορεσμένου υγρού στη θερμοκρασία T ". Από τις τέσσερις αυτές ιδιότητες, η πιο ευαίσθητη στην επίδραση της πίεσης είναι η ενθαλπία (βλ. Παράδειγμα 5-14).

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΕ ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΠΑΡΕΜΒΟΛΗ

Όταν η κατάσταση μιας ουσίας δεν περιέχεται στον πίνακα, ο υπολογισμός των τιμών των εξαρτημένων μεταβλητών γίνεται συνήθως με **γραμμική παρεμβολή**. Δηλαδή, υποθέτουμε ότι η εξαρτημένη μεταβλητή (π.χ. ο ειδικός όγκος) μεταβάλλεται γραμμικά με τις ανεξάρτητες μεταβλητές (π.χ. τη θερμοκρασία και την πίεση) που καθορίζουν την κατάσταση της ουσίας. Ας υποθέσουμε ότι ζητούμε την τιμή φ_i της μεταβλητής φ σε θερμοκρασία T_i και πίεση p_i , αλλά ο χρησιμοποιούμενος πίνακας έχει μόνο τιμές της φ στις θερμοκρασίες T_1 και T_2 , οι οποίες βρίσκονται εκατέρωθεν της θερμοκρασίας T_i όπως φαίνεται στο Σχήμα 3-17α. Η συνεχής γραμμή παριστάνει την πραγματική εξάρτηση της μεταβλητής φ από τη θερμοκρασία, ενώ η διακεκομμένη γραμμή παριστάνει τη θεωρούμενη γραμμική προσαρμογή των σημείων του πίνακα. Επειδή τα σημεία 1, 2 και i βρίσκονται επάνω στην ίδια ευθεία, ισχύει προφανώς η σχέση:

$$\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{T_2 - T_1} = \frac{\varphi_i - \varphi_1}{T_i - T_1} \quad \text{ή} \quad \varphi_i = \varphi_1 + \left(\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{T_2 - T_1} \right) (T_i - T_1) \tag{3-17}$$

Να σημειωθεί ότι, σε κάποιες περιπτώσεις, για την εύρεση των τιμών των ιδιοτήτων πρέπει να εκτελέσουμε **διπλή παρεμβολή** (βλ. Παράδειγμα 3-4). Η υπόθεση της γραμμικότητας δίνει συνήθως ικανοποιητικά αποτελέσματα, εφόσον το χρησιμοποιούμενο διάστημα τιμών για τον υπολογισμό της ζητούμενης ιδιότητας είναι μικρό.

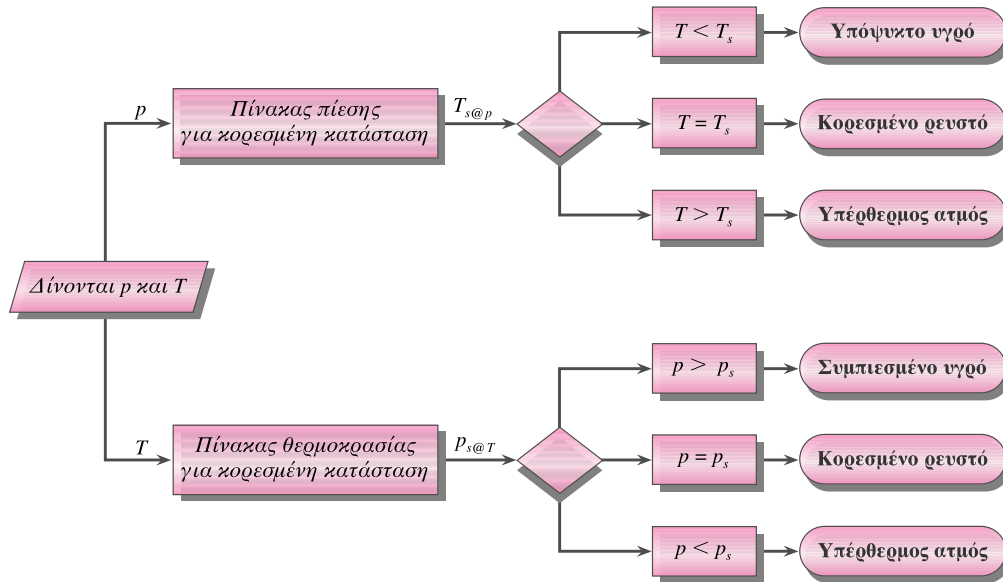


Σχήμα 3-17 Απεικόνιση (α) γραμμικής παρεμβολής και (β) γραμμικής προεκβολής.

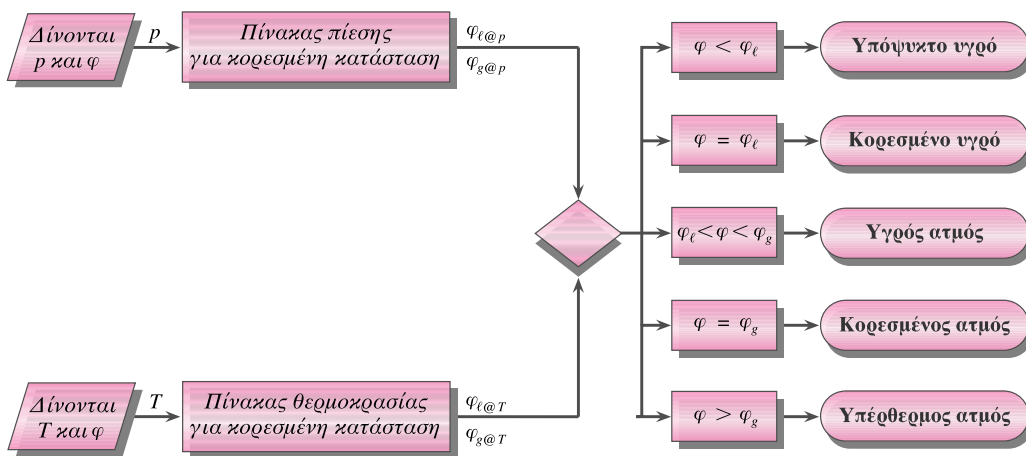
Επισημάνση: Όταν η θερμοκρασία T_i βρίσκεται εκτός του διαστήματος των θερμοκρασιών T_1 και T_2 (όπως φαίνεται στο Σχήμα 3-17β), ο υπολογισμός της τιμής φ_i γίνεται με γραμμική **προεκβολή**, χρησιμοποιώντας την ίδια εξίσωση με εκείνη της παρεμβολής. Η προεκβολή ως τεχνική υπολογισμού τιμών ιδιοτήτων είναι λιγότερο ακριβής από εκείνη της παρεμβολής και η εφαρμογή της πρέπει να αποφεύγεται, εφόσον τούτο είναι δυνατόν.

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΥΡΕΣΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΚΑΘΑΡΟΥ ΡΕΥΣΤΟΥ

Ως γνωστόν, η κατάσταση μιας καθαρής χημικής ουσίας καθορίζεται πλήρως αν είναι γνωστές οι τιμές δύο ανεξάρτητων εντατικών ιδιοτήτων της. Η πορεία που ακολουθείται για την εύρεση του είδους της κατάστασης της ουσίας όταν είναι γνωστά τα ζεύγη των ιδιοτήτων (p, T) , (p, φ) ή (T, φ) , όπου φ είναι μία από τις ειδικές ιδιότητες v , u , h και s , φαίνεται παραστατικά στα Σχήματα 3-18 και 3-19.



Σχήμα 3-18 Διαδικασία εύρεσης του είδους της κατάστασης μιας καθαρής χημικής ουσίας όταν είναι γνωστές η θερμοκρασία T και η πίεση p .



Σχήμα 3-19 Διαδικασία εύρεσης του είδους της κατάστασης μιας καθαρής χημικής ουσίας όταν είναι γνωστά τα ζεύγη των ιδιοτήτων (p, φ) και (T, φ) , όπου $\varphi = v, u, h$ ή s .

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 3-4

Σκοπός: Η εύρεση ιδιοτήτων καθαρής χημικής ουσίας με διπλή γραμμική παρεμβολή.

Το πρόβλημα: Να ευρεθεί ο ειδικός όγκος υπέρθερμου υδρατμού σε 180 kPa και 620 °C.

Λύση: Οι ιδιότητες του νερού σε υπέρθερμη κατάσταση δίνονται στον Πίνακα Σ10-1Γ. Έξετάζοντας τον πίνακα αυτό, βλέπουμε ότι δεν υπάρχουν τιμές για τον ειδικό όγκο v του ατμού στη δεδομένη κατάσταση (180 kPa, 620 °C). Τιμές ειδικού όγκου υπάρχουν στις θερμοκρασίες των 600 °C και 650 °C για πιέσεις 100 kPa και 200 kPa (βλ. Πίνακα Π3-4α). Στην περίπτωση αυτή, για τον υπολογισμό της ζητούμενης τιμής του όγκου v , πρέπει να εκτελέσουμε διπλή παρεμβολή μεταξύ των υπάρχουσών τιμών, εφαρμόζοντας την εξίσωση (3-17) για $\phi = v$:

$$v_i = v_1 + [(v_2 - v_1)/(T_2 - T_1)] (T_i - T_1) \tag{1}$$

Η διπλή παρεμβολή μπορεί να γίνει είτε μεταξύ των τιμών της πρώτης και της τρίτης στήλης για να βρούμε τις τιμές του ειδικού όγκου στην πίεση των 180 kPa και στη συνέχεια από αυτές με άλλη παρεμβολή την τιμή του στους 620 °C ή μεταξύ των τιμών της πρώτης και της τρίτης σειράς για να βρούμε τις τιμές v στη θερμοκρασία των 620 °C και ακολούθως από αυτές με άλλη παρεμβολή την τελική τιμή του στα 180 kPa. Οι τιμές του v που θα προκύψουν από τις δύο τεχνικές δε θα είναι ακριβώς οι ίδιες και αυτό, λόγω της μη γραμμικότητας των ιδιοτήτων που παρεμβάλλουμε. Γενικά, η πιο ακριβής παρεμβολή (που είναι αυτή μεταξύ των τιμών της εξαρτημένης μεταβλητής με το μικρότερο εύρος μεταβολής) πρέπει να γίνει πρώτη. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η μικρότερη μεταβολή ειδικού όγκου σχετίζεται με τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Επομένως, πιο ακριβής είναι η δεύτερη τεχνική, την οποία και θα χρησιμοποιήσουμε. Έτσι, με παρεμβολή μεταξύ των τιμών της πρώτης και της τρίτης σειράς βρίσκουμε (από την αριθμητική εφαρμογή της εξίσωσης (1)) τις τιμές του ειδικού όγκου του υδρατμού στις συνθήκες (100 kPa, 620 °C) και (200 kPa, 620 °C):

$$v_{(100 \text{ kPa}, 620 \text{ }^\circ\text{C})} = (4,02781) + [(4,25884 - 4,02781)/(650 - 600)](620 - 600) = 4,12022 \text{ m}^3/\text{kg} \tag{2}$$

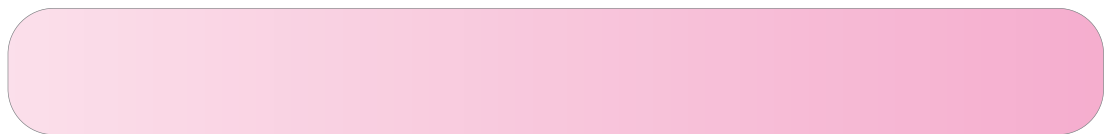
$$v_{(200 \text{ kPa}, 620 \text{ }^\circ\text{C})} = (2,01297) + [(2,12862 - 2,01297)/(650 - 600)](620 - 600) = 2,05923 \text{ m}^3/\text{kg} \tag{3}$$

και από αυτές, με νέα παρεμβολή, υπολογίζουμε την τιμή v στις συνθήκες (180 kPa, 620 °C):

$$v_{(180 \text{ kPa}, 620 \text{ }^\circ\text{C})} = (4,12022) + [(2,05923 - 4,12022)/(200 - 100)](180 - 100) = 2,47143 \text{ m}^3/\text{kg} \tag{4}$$

Οι παραπάνω τελικές τιμές του ειδικού όγκου του ατμού καταχωρίζονται στον Πίνακα Π3-4β.

Πίνακας Π3-4α Ειδικός όγκος (m ³ /kg)				Πίνακας Π3-4β Ειδικός όγκος (m ³ /kg)			
	100 kPa	180 kPa	200 kPa		100 kPa	180 kPa	200 kPa
600 °C	4,02781		2,01297	600 °C	4,02781		2,01297
620 °C		?		620 °C	4,12022	2,47143	2,05923
650 °C	4,25884		2,12862	650 °C	4,25884		2,12862



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 3-5

Σκοπός: Ο προσδιορισμός του είδους της κατάστασης μιας καθαρής χημικής ουσίας.

Το πρόβλημα: Να συμπληρωθεί ο παρακάτω πίνακας ιδιοτήτων H_2O και Freon-134a.

	ΟΥΣΙΑ	p kPa	T °C	v m ³ /kg	x –	ΕΙΔΟΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ
α	H ₂ O	500	50			
β	H ₂ O		350	0,00845		
γ	R-134a	300	70			
δ	R-134a	600			0,65	

Λύση: **α** Στην περίπτωση αυτή, δίνονται η πίεση p και η θερμοκρασία T . Επομένως, για να προσδιορίσουμε το είδος της κατάστασης του νερού ακολουθούμε τη μία από τις δύο πορείες που υποδεικνύονται στο Σχήμα 3-18. Ας ακολουθήσουμε την πορεία εκείνη που χρησιμοποιεί ως ανεξάρτητη μεταβλητή την πίεση. Έτσι, πηγαίνουμε στον αντίστοιχο πίνακα κορεσμένης κατάστασης (Σ10-1B) και βρίσκουμε την τιμή $T_s = 151,84$ °C της θερμοκρασίας κορεσμού του νερού για πίεση $p = 500$ kPa. Επειδή η δοθείσα θερμοκρασία ($T = 50$ °C) είναι μικρότερη από την ευρεθείσα θερμοκρασία κορεσμού ($T < T_{s@p}$), συμπεραίνουμε ότι το νερό στη συγκεκριμένη κατάσταση (p, T) είναι *υπόψυκτο υγρό*. Επομένως, η τιμή v του ειδικού όγκου του νερού βρίσκεται από τον πίνακα υπόψυκτης κατάστασης (Σ10-1Δ) για το ζεύγος ($p = 500$ kPa, $T = 50$ °C) και είναι $v = 0,001012$ m³/kg. Σε ότι αφορά την τιμή x της ποιότητας, η αντίστοιχη θέση στον προς συμπλήρωση πίνακα αφήνεται κενή, αφού η ποιότητα δεν έχει νόημα για υπόψυκτο υγρό.

β Στην περίπτωση αυτή, δίνονται η θερμοκρασία T και ο ειδικός όγκος v . Επομένως, για να προσδιορίσουμε το είδος της κατάστασης του νερού ακολουθούμε την πορεία που υποδεικνύεται στο Σχήμα 3-19 για το αντίστοιχο ζεύγος ιδιοτήτων ($T, \varphi = v$). Έτσι, πηγαίνουμε στον πίνακα θερμοκρασίας για κορεσμένο νερό (Σ10-1A) και για θερμοκρασία $T = 350$ °C βρίσκουμε τις τιμές του ειδικού όγκου για κορεσμένο υγρό $v_\ell = 0,001741$ m³/kg και κορεσμένο ατμό $v_g = 0,008799$ m³/kg. Επειδή η δοθείσα τιμή του ειδικού όγκου ($v = 0,00845$ m³/kg) είναι μεταξύ των ευρεθεισών τιμών v_ℓ και v_g ($v_\ell < v < v_g$), συμπεραίνουμε ότι το νερό στη συγκεκριμένη κατάσταση (T, v) είναι *υγρός ατμός*. Η πίεση p είναι ίση με την τάση ατμών του νερού για θερμοκρασία $T = 350$ °C. Η τιμή της πίεσης αυτής βρίσκεται από τον Πίνακα Σ10-1A και είναι $p = p_{s@T} = 16\,319$ kPa. Η τιμή της ποιότητας x υπολογίζεται από την εξίσωση (3-13):

$$x = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell} = \frac{(0,00845 - 0,00174) \text{ m}^3/\text{kg}}{(0,00880 - 0,00174) \text{ m}^3/\text{kg}} = 0,95 \quad (1)$$

γ Στην περίπτωση αυτή, δίνονται η πίεση p και η θερμοκρασία T . Επομένως, για να προσδιορίσουμε το είδος της κατάστασης του Freon-134a εργαζόμαστε όπως στην πρώτη περίπτωση, με τη διαφορά ότι εδώ θα ακολουθήσουμε την πορεία που υποδεικνύεται στο Σχήμα 3-18 και χρησιμοποιεί ως ανεξάρτητη μεταβλητή τη θερμοκρασία. Έτσι, πηγαίνουμε στον αντίστοιχο πίνακα κορεσμένης κατάστασης (Σ10-3A) και βρίσκουμε την τιμή $p_s = 2116,2$ kPa της τάσης ατμών για θερμοκρασία $T = 70$ °C. Επειδή η δοθείσα πίεση ($p = 300$ kPa) είναι μικρότερη από την ευρεθείσα τιμή p_s της πίεσης κορεσμού ($p < p_{s@T}$), συμπεραίνουμε ότι το Freon-134a στη συγκεκριμένη κατάσταση (p, T) είναι *υπέρθερμος ατμός*. Επομένως, η τιμή του ειδικού όγκου βρίσκεται από τον πίνακα υπέρθερμης κατάστασης Σ10-3Γ για το ζεύγος ($p = 300$ kPa, $T = 70$ °C) και είναι $v = 0,08981$ m³/kg. Σε ότι αφορά την τιμή x της ποιότητας, η αντίστοιχη θέση στον προς συμπλήρωση πίνακα αφήνεται κενή, αφού η ποιότητα δεν έχει νόημα για υπέρθερμο ατμό.

δ Στην περίπτωση αυτή, δίνονται η πίεση $p = 600 \text{ kPa}$ και η τιμή της ποιότητας $x = 0,65$, το οποίο συνεπάγεται ότι το 65 % της μάζας του μείγματος είναι κορεσμένος ατμός και το υπόλοιπο 35 % κορεσμένο υγρό. Επομένως, στη συγκεκριμένη κατάσταση (p, x) το Freon-134a είναι υγρός ατμός. Η θερμοκρασία του μείγματος είναι προφανώς ίση με τη θερμοκρασία κορεσμού για πίεση $p = 600 \text{ kPa}$. Η τιμή της θερμοκρασίας αυτής βρίσκεται από τον Πίνακα Σ10-3B και είναι $T_s = 21,58^\circ\text{C}$. Για την εύρεση της τιμής v του ειδικού όγκου του δοθέντος μείγματος βρίσκουμε πρώτα (από τον ίδιο Πίνακα) τις αντίστοιχες τιμές για κορεσμένο υγρό v_ℓ και κορεσμένο ατμό v_g και μετά προχωρούμε στην αριθμητική εφαρμογή της εξίσωσης (3-12):

$$v = v_\ell + x (v_g - v_\ell) = [(0,00082) + (0,65) (0,0341 - 0,00082)] \text{ m}^3/\text{kg} = 0,02245 \text{ m}^3/\text{kg} \quad (2)$$

Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα και συμπεράσματα συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

	ΟΥΣΙΑ	p kPa	T °C	v m ³ /kg	x -	ΕΙΔΟΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ
α	H ₂ O	500	50	0,001012		Υπόψυκτο υγρό
β	H ₂ O	16319	350	0,00845	0,95	Υγρός ατμός
γ	R-134a	300	70	0,08981		Υπέρθερμος ατμός
δ	R-134a	600	21,58	0,02245	0,65	Υγρός ατμός

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 3-6

Σκοπός: Η χρησιμοποίηση δεδομένων από πίνακα ιδιοτήτων κορεσμένης κατάστασης για τον υπολογισμό ιδιοτήτων υπόψυκτης κατάστασης.

Το πρόβλημα: Ένας λέβητας τροφοδοτείται με νερό, θερμοκρασίας $T = 300^\circ\text{C}$ και πίεσης $p = 150 \text{ bar}$. Ο ρυθμός εισροής όγκου του νερού στον λέβητα είναι $\dot{V} = 0,05 \text{ m}^3/\text{s}$. Να υπολογιστούν:

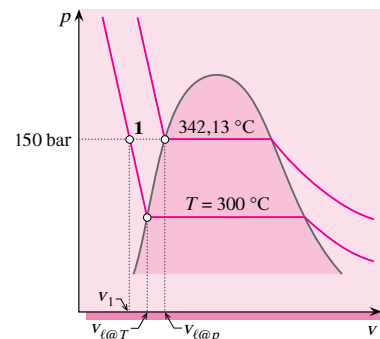
α. Ο ρυθμός εισροής μάζας \dot{m} του νερού στον λέβητα.

β. Το επί τοις εκατό σφάλμα στην τιμή του ρυθμού \dot{m} αν για τον υπολογισμό του χρησιμοποιηθούν ιδιότητες κορεσμένου νερού (1) θερμοκρασίας 300°C και (2) πίεσης 150 bar .

Λύση: α Από τον Πίνακα Σ10-1B βρίσκεται ότι, για πίεση $p = 150 \text{ bar}$, η αντίστοιχη θερμοκρασία κορεσμού του νερού είναι $T_s = 342,13^\circ\text{C}$. Επειδή η δοθείσα θερμοκρασία ($T = 300^\circ\text{C}$) είναι μικρότερη από την ευρεθείσα θερμοκρασία κορεσμού ($T < T_{s@p}$), συμπεραίνουμε ότι το νερό στην είσοδο του λέβητα είναι υπόψυκτο υγρό. Η κατάσταση αυτή του νερού παριστάνεται στο διάγραμμα $p-v$ του Σχήματος Π3-6 με το σημείο 1. Ο ειδικός όγκος v_1 του νερού βρίσκεται από τον πίνακα υπόψυκτης κατάστασης Σ10-1Δ για το ζεύγος τιμών (300°C , 150 bar) και είναι $v_1 = 0,001379 \text{ m}^3/\text{kg}$. Επομένως, ο ρυθμός εισροής μάζας του νερού στον λέβητα είναι:

$$\dot{m} = \frac{\dot{V}}{v_1} = \frac{0,05 \text{ m}^3/\text{s}}{0,001379 \text{ m}^3/\text{kg}} = 36,258 \text{ kg/s} \quad (1)$$

β₁ Ο ειδικός όγκος κορεσμένου νερού για θερμοκρασία $T = 300^\circ\text{C}$ βρίσκεται από τον Πίνακα Σ10-1A και είναι $v_{\ell@T} = 0,001404 \text{ m}^3/\text{kg}$. Με βάση την τιμή αυτή του ειδικού όγκου $v_{\ell@T}$, ο ρυθμός εισροής μάζας, \dot{m}_T , του νερού στο λέβητα είναι:



Σχήμα Π3-6

$$\dot{m}_T = \frac{\dot{V}}{v_{t@T}} = \frac{0,05 \text{ m}^3/\text{s}}{0,001404 \text{ m}^3/\text{kg}} = 35,613 \text{ kg/s} \quad (2)$$

Επομένως, το επί τοις εκατό σφάλμα στην τιμή του ρυθμού ροής μάζας \dot{m}_T είναι:

$$\frac{\dot{m} - \dot{m}_T}{\dot{m}} = \frac{(36,258 - 35,613) \text{ kg/s}}{36,258 \text{ kg/s}} = 0,0178 \quad \text{ή} \quad 1,78 \% \quad (3)$$

β₂ Ο ειδικός όγκος κορεσμένου νερού για πίεση $p = 150 \text{ bar}$ βρίσκεται από τον Πίνακα Σ10-1B και είναι $v_{t@p} = 0,001658 \text{ m}^3/\text{kg}$. Με βάση την τιμή αυτή του ειδικού όγκου $v_{t@p}$, ο ρυθμός εισροής μάζας, \dot{m}_p , του νερού στον λέβητα είναι:

$$\dot{m}_p = \frac{\dot{V}}{v_{t@p}} = \frac{0,05 \text{ m}^3/\text{s}}{0,001658 \text{ m}^3/\text{kg}} = 30,157 \text{ kg/s} \quad (4)$$

Επομένως, το επί τοις εκατό σφάλμα στην τιμή του ρυθμού ροής μάζας \dot{m}_p είναι:

$$\frac{\dot{m} - \dot{m}_p}{\dot{m}} = \frac{(36,258 - 30,157) \text{ kg/s}}{36,258 \text{ kg/s}} = 0,168 \quad \text{ή} \quad 16,8 \% \quad (5)$$

Παρατηρούμε ότι το σφάλμα στην τιμή του \dot{m}_p είναι πολύ μεγαλύτερο από εκείνο στην τιμή του \dot{m}_T .

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 3-7

Σκοπός: Η εύρεση της θερμοκρασίας στην οποία αρχίζει η υγροποίηση υπέρθερμου ατμού καθαρής χημικής ουσίας όταν ψύχεται υπό σταθερό όγκο.

Το πρόβλημα: Υπέρθερμος ατμός Freon-134a θερμοκρασίας 60°C και πίεσης 500 kPa περιέχεται σε ένα δοχείο χωρητικότητας $0,035 \text{ m}^3$. Το Freon ψύχεται υπό σταθερό όγκο μέχρι να μετατραπεί σε κορεσμένο μείγμα υγρού-ατμού θερμοκρασίας 0°C .

α. Σε ποιά θερμοκρασία θα αρχίσει η υγροποίηση του Freon;

β. Να ευρεθεί η ποσότητα του Freon που είναι στην αέρια φάση στο τέλος της διεργασίας ψύξης.

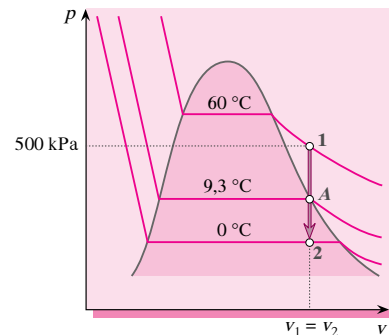
Λύση: α Η ισόχωρη διεργασία ψύξης που υφίσταται το Freon παριστάνεται στο διάγραμμα $p-v$ (Σχήμα Π3-7) με την ευθεία 1-2, όπου 1 είναι η αρχική και 2 η τελική κατάσταση του συστήματος. Ο ειδικός όγκος του Freon βρίσκεται από τον πίνακα υπέρθερμης κατάστασης Π1.10-3Γ για το ζεύγος (500 kPa , 60°C) και είναι:

$$v_1 = v_2 = 0,05043 \text{ m}^3/\text{kg} \quad (\alpha-1)$$

Η υγροποίηση του Freon αρχίζει στο σημείο τομής της ισόχωρης 1-2 με τη γραμμή κορεσμένου ατμού (σημείο A). Η θερμοκρασία T_A είναι η θερμοκρασία κορεσμού του Freon για ειδικό όγκο κορεσμένου ατμού $v_g = v_A = 0,0543 \text{ m}^3/\text{kg}$. Επειδή η τιμή αυτή του ειδικού όγκου v_g δεν υπάρχει στον πίνακα κορεσμένης κατάστασης Σ10-3A, η θερμοκρασία κορεσμού $T_s = T_A$ υπολογίζεται με γραμμική παρεμβολή μεταξύ των τιμών που αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες κορεσμού 8 και 10°C , εφαρμόζοντας την εξίσωση (3-17) για $\varphi = T$:

$$T_A = (8^\circ\text{C}) + \left[\frac{(0,0525 - 0,05043) \text{ m}^3/\text{kg}}{(0,0525 - 0,0493) \text{ m}^3/\text{kg}} \right] (10 - 8)^\circ\text{C} = 9,3^\circ\text{C} \quad (\alpha-2)$$

Η πίεση κορεσμού του Freon-134a για θερμοκρασία $T_A = 9,3^\circ\text{C}$ είναι $p_s = p_A \approx 405 \text{ kPa}$.



Σχήμα Π3-7

β Η ποσότητα m_g του Freon στο τελικό μείγμα υγρού–ατμού υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$m_g = x_2 m_0 \quad (\beta-1)$$

όπου x_2 είναι η ποιότητα και m_0 η ολική μάζα του συστήματος στην κατάσταση 2. Η τιμή x_2 της ποιότητας του υγρού ατμού υπολογίζεται από την εξίσωση (3-13):

$$x_2 = \frac{v_2 - v_{\ell,2}}{v_{g,2} - v_{\ell,2}} = \frac{(0,05043 - 0,000772) \text{ m}^3/\text{kg}}{(0,0689 - 0,000772) \text{ m}^3/\text{kg}} = 0,729 \quad (\beta-2)$$

όπου $v_{\ell,2}$ και $v_{g,2}$ είναι ο ειδικός όγκος κορεσμένου υγρού και κορεσμένου ατμού, αντίστοιχα, για θερμοκρασία 0 °C, οι τιμές των οποίων ελήφθησαν από τον Πίνακα Σ10-3Α. Η ολική μάζα m_0 του μείγματος υπολογίζεται από τη σχέση:

$$m_0 = \frac{V}{v_2} = \frac{0,035 \text{ m}^3}{0,05043 \text{ m}^3/\text{kg}} = 0,694 \text{ kg} \quad (\beta-3)$$

Αντικαθιστώντας τις ευρεθείσες τιμές των μεγεθών x_2 και m_0 στην εξίσωση (β-1) προκύπτει:

$$m_g = (0,729) (0,694 \text{ kg}) = 0,506 \text{ kg} \quad (\beta-4)$$

Άρα, η ποσότητα του Freon στην αέρια φάση του τελικού μείγματος είναι 506 g.

ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ

Κλείνοντας το Κεφάλαιο *Ογκομετρικές Ιδιότητες Καθαρών Ουσιών*, ας επαναλάβουμε επιγραμματικά μερικά σημαντικά σημεία του:

Τι πρέπει να γνωρίζουμε

- Τη διαφορά φάσης και φυσικής κατάστασης.
- Την έννοια της καθαρής ουσίας.
- Τον νόμο των φάσεων του Gibbs για συστήματα όπου δε συμβαίνουν χημικές αντιδράσεις.
- Τους κανόνες στρογγυλοποίησης αριθμών.
- Τα κύρια χαρακτηριστικά των διαγραμμάτων ογκομετρικών ιδιοτήτων καθαρών ουσιών.
- Τα διαγράμματα φάσεων αλλότροπων ουσιών.
- Τί είναι το τριπλό σημείο καθαρής ουσίας.
- Τι είναι το κρίσιμο σημείο καθαρής ουσίας.
- Την p - T συμπεριφορά των καθαρών ρευστών.
- Τις ειδικές μορφές καταστάσεων ρευστού.
- Τί είναι η ποιότητα υγρού ατμού.
- Τα είδη πινάκων με ιδιότητες καθαρών ουσιών.
- Τη διαδικασία εύρεσης του είδους της κατάστασης καθαρής ουσίας.

Η Έννοια των Φάσεων και της Καθαρής Ουσίας

- Ως *φάση* χαρακτηρίζεται μια ορισμένη ποσότητα ύλης της οποίας οι εντατικές ιδιότητες έχουν την ίδια τιμή παντού ή η τιμή τους μεταβάλλεται συνεχώς από σημείο σε σημείο, σε κάθε χρονική στιγμή.
- Τα συστήματα διακρίνονται σε *ομοιογενή* και *ετερογενή*. Τα πρώτα αποτελούνται από μία και τα δεύτερα από δύο ή περισσότερες ομοιογενείς (ή ομοιόμορφες) φάσεις.
- Κάθε καθαρή ουσία μπορεί να εμφανίζεται με τρεις κύριες μορφές ή φάσεις: τη *στερεή* (s), την *υγρή* (ℓ) και την *αέρια* (g), εκτός από τα *αλλότροπα* σώματα.
- Κάθε φάση είναι ευσταθής μόνο για ορισμένες περιοχές τιμών T και p , με μεταβολή των οποίων μπορεί να συμβεί *αλλαγή φάσης* (τήξη ή πήξη, ατμοποίηση ή υγροποίηση, εξάχνωση ή στερεοποίηση).
- Ως *καθαρή ουσία* χαρακτηρίζεται ένα θερμοδυναμικό σύστημα το οποίο είναι ομοιογενές σε σύσταση, χημικά ομοιογενές και χημικά αμετάβλητο.

Ο Κανόνας Φάσεων του Gibbs

- $F = N - \Phi + 2$ ($F \geq 0$)
όπου F είναι οι βαθμοί ελευθερίας (ή μεταβλητότητα), N ο αριθμός των συστατικών και Φ ο αριθμός των φάσεων του συστήματος.
- Ο κανόνας αυτός δίνει τον αριθμό F των ανεξάρτητων εντατικών ιδιοτήτων, που πρέπει να καθοριστούν προκειμένου να προσδιοριστεί η εντατική κατάσταση ενός μη αντιδρώντος συστήματος, το οποίο δεν επηρεάζεται από εξωτερικά πεδία δυνάμεων.

Κρίσιμο Σημείο

- Είναι το σημείο στο οποίο οι ιδιότητες κορεσμένου υγρού και κορεσμένου ατμού μιας καθαρής ουσίας ταυτίζονται.
- Για τις ισορροπίες στερεού–υγρού και στερεού–ατμού δεν υπάρχει κρίσιμο σημείο.
- Στο κρίσιμο σημείο, η ισόθερμη T_c παρουσιάζει οριζόντιο σημείο καμπής, δηλαδή:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T=T_c} = 0 \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0$$

- Οι **κρίσιμες ιδιότητες** (p_c , v_c , T_c), χρησιμοποιούνται συχνά ως συνθήκες αναφοράς για τον ορισμό **των ανηγμένων ιδιοτήτων**:

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad v_r = \frac{v}{v_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

Πίεση και Θερμοκρασία Κορεσμού

- Για δεδομένη θερμοκρασία T , η ατμοποίηση μιας ουσίας γίνεται σε ορισμένη πίεση που ονομάζεται **πίεση κορεσμού** ή **τάση ατμών**, p_s .
- Για δεδομένη πίεση p , η ατμοποίηση μιας ουσίας γίνεται σε ορισμένη θερμοκρασία που ονομάζεται **θερμοκρασία κορεσμού**, T_s .
- Εάν η πίεση $p = 1 \text{ atm}$, η θερμοκρασία T_s ονομάζεται **κανονικό σημείο βρασμού**, T_b° .

Μορφές Καταστάσεων Καθαρού Ρευστού

- **Υπόψυκτο υγρό** (όταν $T < T_s$ ή $p > p_s$)
- **Κορεσμένο υγρό** (όταν $T = T_s$ ή $p = p_s$)
- **Κορεσμένος ατμός** (όταν $T = T_s$ ή $p = p_s$)
- **Υγρός ατμός** (μείγμα ℓ και g σε ισορροπία)
- **Υπέρθερμος ατμός** (όταν $T > T_s$ ή $p < p_s$)
- **Υπερκρίσιμο Ρευστό** (όταν $T > T_s$ και $p > p_s$)

Ποιότητα Υγρού Ατμού

$$x = \frac{m_g}{m_\ell + m_g} \quad (0 \leq x \leq 1)$$

- Για τις ειδικές ιδιότητες υγρού ατμού ισχύει:

$$\varphi = \varphi_\ell + x(\varphi_g - \varphi_\ell) \quad (\varphi_\ell \leq \varphi \leq \varphi_g)$$

όπου η ιδιότητα φ μπορεί να είναι v , u , h ή s .

Διαγράμματα Ογκομετρικών Ιδιοτήτων

- Το **διάγραμμα φάσεων** δείχνει τις συνθήκες (p , T) υπό τις οποίες μια καθαρή χημική ουσία μπορεί να υπάρχει σε μία, δύο ή τρεις φάσεις σε ισορροπία.
- Οι μονοφασικές περιοχές (s , ℓ , g) του διαγράμματος p - T χωρίζονται μεταξύ τους με τις **καμπύλες κορεσμού** (εξάχνωσης, τήξης, ατμοποίησης), οι οποίες παριστάνουν τις συνθήκες υπό τις οποίες μπορεί να συνυπάρχουν σε ισορροπία οι δύο φάσεις που διαχωρίζουν.
- Το σημείο τομής των τριών καμπυλών κορεσμού είναι το **τριπλό σημείο** της ουσίας και παριστάνει τις μοναδικές συνθήκες στις οποίες είναι δυνατή η συνύπαρξη στερεού, υγρού και ατμού.

Πίνακες Ιδιοτήτων

- Περιέχουν ιδιότητες καθαρών ουσιών (κορεσμένης, υπέρθερμης και υπόψυκτης κατάστασης).
- Οι πίνακες κορεσμένης κατάστασης διακρίνονται σε πίνακες θερμοκρασίας και πίνακες πίεσης.
- Οι πίνακες υπέρθερμης και υπόψυκτης κατάστασης είναι πίνακες διπλής εισόδου με ανεξάρτητες μεταβλητές την πίεση και τη θερμοκρασία.
- Όταν η κατάσταση μιας ουσίας δεν περιέχεται στον διαθέσιμο πίνακα ιδιοτήτων, ο υπολογισμός των τιμών των εξαρτημένων μεταβλητών γίνεται συνήθως με απλή ή διπλή γραμμική παρεμβολή (ή προεκβολή).

ΘΕΜΑΤΑ ΣΚΕΨΗΣ

Θ3-01 Ποιές από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές (**Σ**) και ποιές λάθος (**Λ**) από θερμοδυναμική άποψη; Σημειώστε **X** στο αντίστοιχο τετραγωνίδιο.

- | | Σ | Λ |
|--|--------------------------|--------------------------|
| α. Οι έννοιες ομοιογενές σύστημα και ομοιόμορφη φάση είναι συνώνυμες. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| β. Τα όρια των φάσεων είναι εκεί όπου οι εκτατικές ιδιότητες είναι ασυνεχείς. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| γ. Όταν ένα σύστημα είναι χημικά ομοιογενές είναι και φυσικά ομοιογενές. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| δ. Τα ετερογενή συστήματα δεν είναι καθαρές ουσίες. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| ε. Ο μέγιστος αριθμός φάσεων σε ισορροπία για μη αντιδρώντα συστήματα 3 συστατικών είναι 5. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| στ. Το άθροισμα $F + \Phi$ για τα μη αντιδρώντα συστήματα είναι πάντα ίσο με $N + 2$ | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| ζ. Εάν ο αριθμός $F_\delta = 0$, το σύστημα είναι αμετάβλητο. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| η. Το ήλιο στη θερμοκρασία $T = 0 \text{ K}$ είναι υγρό. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| θ. 1 kg πάγου II είναι πιο ελαφρύ από 1 kg πάγου III της ίδιας θερμοκρασίας. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| ι. Στο διάγραμμα πίεσης-ειδικού όγκου για το ήλιο δεν υπάρχει τριπλή γραμμή. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| ια. Η τριπλή γραμμή στο διάγραμμα $p-v-T$ είναι παράλληλη προς το επίπεδο $p-v$ | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| ιβ. Όλα τα σημεία της τριπλής γραμμής παριστάνουν καταστάσεις τριών φάσεων σε ισορροπία. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| ιγ. Η ποιότητα x δεν ορίζεται στο κρίσιμο σημείο. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| ιδ. Νερό πίεσης 1 bar και θερμοκρασίας 200°C έχει ποιότητα $x > 1$ | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| ιε. Ο συντελεστής κυβικής διαστολής καθαρής ουσίας στο κρίσιμο σημείο είναι $\beta = \infty$ | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

Θ3-02 Να συμπληρωθούν τα κενά που υπάρχουν στις παρακάτω προτάσεις ώστε να είναι σωστές από θερμοδυναμική άποψη:

- α.** Τα ετερογενή συστήματα αποτελούνται από δύο ή περισσότερες φάσεις.
- β.** Οι αλλοτροπικές κρυσταλλικές μορφές του άνθρακα είναι το και ο
- γ.** Μείγμα CH_4 και O_2 στη θερμοκρασία ανάφλεξης του CH_4 καθαρή ουσία.
- δ.** Ο αριθμός φάσεων ενός συστήματος του οποίου τα συστατικά είναι υγρό νερό και χλωριούχο νάτριο είναι
- ε.** Ο μέγιστος αριθμός F για ένα σύστημα που αποτελείται από τρία συστατικά είναι
- στ.** Ο ειδικός όγκος του μονοκλινούς θείου είναι από τον ειδικό όγκο του ρομβικού θείου.
- ζ.** Η πυκνότητα του υγρού νερού είναι από την πυκνότητα του πάγου V.
- η.** Ο ειδικός όγκος κορεσμένου ατμού με την αύξηση της πίεσης κορεσμού.
- θ.** Νερό πίεσης 5 atm και θερμοκρασίας 100°C είναι σε κατάσταση.
- ι.** Το μέτρο συμπιεστότητας καθαρής ουσίας στη διφασική περιοχή υγρού-ατμού είναι

Θ3-03 Να παρασταθεί γραφικά η εξάρτηση της δύναμης που ασκείται μεταξύ δύο μορίων ως συνάρτηση της απόστασης αυτών.

Θ3-04 Σε καθαρή υγρή αιθυλική αλκοόλη προστίθεται μικρή ποσότητα στερεού ιωδίου. Ποιός είναι ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας του συστήματος των δύο χημικών ουσιών αμέσως μετά την προσθήκη του ιωδίου στην αιθυλική αλκοόλη;

Θ3-05 Τί θα συμβεί αν οι συνθήκες ενός αμετάβλητου συστήματος το οποίο αποτελείται από μια καθαρή χημική ένωση μεταβληθούν;

Θ3-06 Ποιά από τα παρακάτω συστήματα μπορεί να χαρακτηριστούν ως καθαρές ουσίες;

- α**  Ατμός, νερό και πάγος.
- β**  Θαλασσινό νερό και πάγος θαλασσινού νερού.
- γ**  Διφασικό μείγμα προπανίου και βουτανίου.
- δ**  Μείγμα υδρατμού και αερίων υδρογόνου και οξυγόνου.

Θ3-07 Μπορεί ένα μείγμα βενζολίου και τολουολίου που βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία να

υπάρχει σε δύο φάσεις στην ίδια πίεση, αλλά σε διαφορετική θερμοκρασία;

Θ3-08 Είναι δυνατόν οι τέσσερις δυνατές φάσεις του θείου να υπάρχουν σε θερμοδυναμική ισορροπία;

Θ3-09 Να καθοριστεί το είδος των μετατροπών που συμβαίνουν κατά τη συμπίεση 1 kg H₂O από τα 100 στα 500 MPa υπό σταθερή θερμοκρασία - 22 °C.

Θ3-10 Να καθοριστεί το είδος των μετατροπών που συμβαίνουν κατά τη θέρμανση 1 kg H₂O από τους - 40 στους 0 °C υπό σταθερή πίεση 300 MPa.

Θ3-11 Πόσα τριπλά σημεία έχει το χημικό στοιχείο ήλιο και ποιές είναι οι τριάδες φάσεων που υπάρχουν σε ισορροπία σε καθένα από αυτά;

Θ3-12 Να αποδειχθεί ότι το θείο έχει τέσσερα τριπλά σημεία και να καθοριστούν οι τριάδες φάσεων που υπάρχουν σε ισορροπία σε καθένα από αυτά.

Θ3-13 Σε τί διαφέρει ο μηχανισμός σχηματισμού της ομίχλης από εκείνον της πρωϊνής πάχνης;

Θ3-14 Είναι δυνατόν η ποιότητα υγρού ατμού να εκφραστεί ως ο λόγος του όγκου του ατμού προς τον ολικό όγκο του μείγματος;

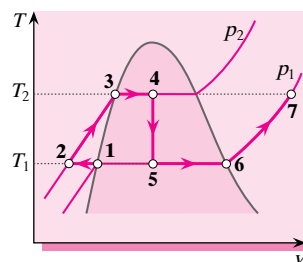
Θ3-15 Πώς είναι δυνατόν ατμός καθαρής χημικής ουσίας να μετατραπεί σε υγρό χωρίς να μεσολαβήσει συμπύκνωση; Δείξτε την προτεινόμενη διεργασία στο διάγραμμα $p-T$.

Θ3-16 Σε τί μπορεί να μετατραπεί νερό υπερκρί-

σιμης κατάστασης με ισόθερμη συμπίεση;

Θ3-17 Στο διάγραμμα $T-v$ για το νερό, ποιά είναι η κλίση της ισοβαρούς καμπύλης του 1 bar στο σημείο τομής της με την ισόθερμη των 60 °C;

Θ3-18 Να σχεδιαστεί η διεργασία του Σχήματος Θ3-18 στα διαγράμματα $p-v$ και $p-T$.



Σχήμα Θ3-18

Θ3-19 Στο διάγραμμα $p-v$ για τον υδράργυρο, ποιά είναι η κλίση της ισόθερμης των 60 °C στο σημείο τομής της με την ισοβαρή της 1 atm;

Θ3-20 Σε ένα κλειστό δοχείο σταθερού όγκου περιέχεται μια ορισμένη ποσότητα νερού σε επαφή με αέρα 20 °C και 1 atm. Το δοχείο θερμαίνεται με ηλεκτρική αντίσταση και το νερό αρχίζει να βράζει. Κατά τη διάρκεια του βρασμού, η θερμοκρασία του νερού θα παραμείνει σταθερή;

ΑΣΚΗΣΕΙΣ – ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

A3-01 Να ευρεθούν οι βαθμοί ελευθερίας για τα παρακάτω μη αντιδρώντα συστήματα σε ισορροπία:

- Υδράργυρος, υγρό νερό και υδρατμοί.
- Αζωτο και οξυγόνο στην αέρια φάση.
- Ακόρεστο υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου, αιθυλική αλκοόλη και αέριο μείγμα αποτελούμενο από αιθανόλη και υδρατμό.
- Δύο μορφές στερεού θείου (μονοκλινές και τρικλινές) και υγρό θείο.
- Μία συνεχής φάση υγρού νερού και τρεις χωριστές φάσεις λαδιού διαφορετικού μεγέθους, αλλά της ίδιας εντατικής κατάστασης.

A3-02 Να ευρεθούν οι διαθέσιμοι βαθμοί ελευθερίας για καθένα από τα παρακάτω μη αντιδρώντα συστήματα σε ισορροπία:

- Δύο συστατικά καταναμημένα σε δύο υγρές και μία αέρια φάση υπό σταθερή πίεση.
- Μείγμα N₂ και O₂ σε κανονικές συνθήκες.
- Κρύσταλλοι χλωριούχου νατρίου σε υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου.
- Πάγος και υγρό νερό σε πίεση 1 atm.

ε. Διφασικό μείγμα αποτελούμενο από προπάνιο και βουτάνιο υπό σταθερή πίεση.

A3-03 Να συμπληρωθούν τα κενά στον παρακάτω πίνακα ιδιοτήτων H₂O.

	p kPa	T °C	v m ³ /kg	x -	Είδος κατάστασης
α	1530	125			
β		260	0,0275		
γ	3500	140			
δ		160	0,3068		

A3-04 Να συμπληρωθούν τα κενά στον παρακάτω πίνακα ιδιοτήτων NH₃.

	p kPa	T °C	v m ³ /kg	x -	Είδος κατάστασης
α	180		0,0015		
β	1782	45			
γ	400		0,40		
δ		70	0,0356		

A3-05 Να συμπληρωθούν τα κενά στον παρακάτω πίνακα ιδιοτήτων Freon-134a.

	p kPa	T °C	v m ³ /kg	x -	Είδος κατάστασης
α	200	-12			
β	140		0,1395		
γ		10	0,0408		
δ	350	30			

A3-06 Σε ένα κλειστό δοχείο περιέχονται 1,86 kg αμμωνίας σε κατάσταση κορεσμένου ατμού. Η μανομετρική πίεση στο δοχείο είναι 600 kPa και η τοπική βαρομετρική πίεση 100 kPa.

- α.** Ποιά είναι η θερμοκρασία της αμμωνίας;
- β.** Ποιός είναι ο όγκος του δοχείου;

A3-07 Δύο δοχεία *A* και *B* ανοιχτά στην ατμόσφαιρα περιέχουν νερό μέχρι ύψος 50 και 10 cm, αντίστοιχα. Εάν το νερό που περιέχεται στο δοχείο *A* βράζει στους 98,5 °C, σε ποιά θερμοκρασία θα βράσει το νερό στο δοχείο *B*;

A3-08 Ένας λέβητας τροφοδοτείται με νερό, θερμοκρασίας 180 °C και πίεσης 100 bar. Ο ρυθμός εισροής μάζας του νερού στον λέβητα είναι 37,5 kg/s. Να υπολογιστούν:

- α.** Ο ρυθμός εισροής όγκου \dot{V} του νερού στον λέβητα.
- β.** Το επί τοις εκατό σφάλμα στην τιμή του ρυθμού \dot{V} , αν για τον υπολογισμό του χρησιμοποιηθούν ιδιότητες κορεσμένου νερού (1) θερμοκρασίας 180 °C και (2) πίεσης 100 bar.

A3-09 Σε ένα κλειστό δοχείο, όγκου 1 ℓ, περιέχονται (α) 50 g και (β) 5 g νερό σε κατάσταση υγρού ατμού, πίεσης 1 bar. Το νερό θερμαίνεται έως ότου η πίεση στο δοχείο γίνει ίση με 250 bar. Να σχεδιαστεί η διεργασία θέρμανσης του νερού στα διαγράμματα πίεσης-ειδικού όγκου και ποιότητας-πίεσης.

A3-10 Σε ένα κλειστό δοχείο σταθερού όγκου περιέχεται μια ορισμένη ποσότητα Freon-134a σε κατάσταση υγρού ατμού πίεσης 800 kPa. Το δοχείο θερμαίνεται έως ότου το Freon φτάσει στην κρίσιμη κατάσταση. Να υπολογιστεί η κατ' όγκο σύσταση του αρχικού μείγματος σε υγρό και ατμό.

A3-11 Ένα κλειστό δοχείο περιέχει υδρατμό πίεσης 200 kPa και θερμοκρασίας 350°C. Το δοχείο αφήνεται να ψυχθεί σε περιβάλλον θερμοκρασίας 80 °C.

- α.** Σε ποιά θερμοκρασία θα αρχίσει η υγροποίηση του υδρατμού;
- β.** Ποιό είναι το κλάσμα μάζας του υγρού νερού στην τελική κατάσταση;

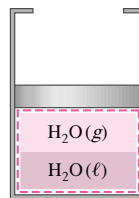
A3-12 Σε μια διάταξη κυλίνδρου-εμβόλου περιέχεται υπέρθερμος υδρατμός σε πίεση 40 bar και θερμοκρασία 350 °C. Το νερό ψύχεται υπό σταθερό όγκο έως ότου η θερμοκρασία του γίνει ίση με 160 °C και κατόπιν συμπιέζεται υπό σταθερή θερμοκρασία μέχρι την αρχική πίεση.

μοκρασία μέχρι την αρχική πίεση.

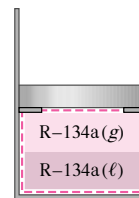
- α.** Να ευρεθεί η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται η πρώτη σταγόνα νερού.
- β.** Να σχεδιαστεί η διεργασία που υφίσταται το νερό στα διαγράμματα $p-v$ και $p-T$.

A3-13 Στη διάταξη κυλίνδρου-εμβόλου που εικονίζεται στο Σχήμα A3-13 περιέχονται 0,5 kg μείγματος υγρού νερού σε ισορροπία με ατμό του σε θερμοκρασία 150 °C. Το κλάσμα μάζας του υγρού στο αρχικό μείγμα είναι 0,85. Το νερό θερμαίνεται μέχρι να μετατραπεί σε κορεσμένο ατμό. Όταν το έμβολο ακουμπά στα στηρίγματα που βρίσκονται στην κορυφή του κυλίνδρου, ο ολικός όγκος του νερού στον κύλινδρο είναι 0,13 m³.

- α.** Να υπολογιστεί η θερμοκρασία και η πίεση του νερού στην τελική κατάσταση.
- β.** Να σχεδιαστεί η διεργασία θέρμανσης του νερού στα διαγράμματα $p-v$ και $p-T$.



Σχήμα A3-13



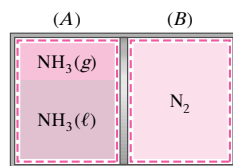
Σχήμα A3-14

A3-14 Στη διάταξη κυλίνδρου-εμβόλου που φαίνεται στο Σχήμα A3-14 περιέχονται 1,4 kg Freon-134a σε κατάσταση υγρού ατμού, θερμοκρασίας 10 °C και ποιότητας 72 %. Το έμβολο έχει εγκάρσια διατομή 0,1 m² και αρχικά ακουμπά στα στηρίγματα. Η πίεση που απαιτείται για την απομάκρυνση του εμβόλου από τα στηρίγματα είναι 500 kPa. Το Freon θερμαίνεται έως ότου μετατραπεί σε κορεσμένο ατμό.

- α.** Εάν κατά τη διεργασία αυτή το έμβολο μετακινηθεί, πόσο θα είναι το κλάσμα μάζας του υγρού Freon τη στιγμή που το έμβολο αφήνει τα στηρίγματα και πόσο θα μετακινηθεί το έμβολο;
- β.** Να σχεδιαστεί η διεργασία θέρμανσης του Freon στα διαγράμματα $p-v$ και $p-T$.

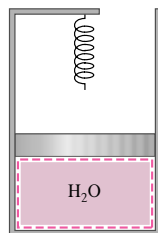
A3-15 Κλειστό κυλινδρικό δοχείο, όγκου 0,4 m³, διαιρείται με ένα αδιάθερμο έμβολο, αμελητέου πάχους, σε δύο ίσα τμήματα *A* και *B* (Σχήμα A3-15). Το χωρίσμα μπορεί να μετακινείται ελεύθερα, χωρίς τριβές, εμποδίζοντας τη διαρροή ρευστού από το ένα τμήμα στο άλλο. Στο τμήμα *A* περιέχεται μείγμα υγρής αμμωνίας σε ισορροπία με ατμό πίεσης 120 kPa και στο τμήμα *B* αέριο άζωτο θερμοκρασίας 50 °C. Το κλάσμα μάζας της υγρής αμμωνίας στο δοθέν μείγμα είναι 0,75. Στο τμήμα *A* μεταφέρεται θερμότητα με τέτοιο ρυθμό, ώστε η συμπίεση του αζώτου που προκαλείται από τη μετατόπιση του χωρίσματος να είναι ισόθερμη. Η θέρμανση της αμμωνίας διακόπτεται όταν ο όγκος

του αζώτου υποδιπλασιαστεί. Να υπολογιστεί η θερμοκρασία της αμμωνίας στην τελική κατάσταση.



Σχήμα A3-15

A3-16 Στη διάταξη κυλίνδρου–εμβόλου που φαίνεται στο Σχήμα A3-16 περιέχονται 2,5 kg νερό σε πίεση 500 kPa και θερμοκρασία 10 °C. Η εγάρυα διατομή του εμβόλου είναι 0,05 m² και η σταθερά του ελατηρίου 100 kN/m. Το νερό θερμαίνεται, προκαλώντας έτσι ανύψωση του εμβόλου. Όταν το έμβολο συναντήσει το ελατήριο, η απόσταση της βάσης του εμβόλου από τον πυθμένα του κυλίνδρου είναι 20 cm. Η θέρμανση του νερού διακόπτεται όταν το μήκος του ελατηρίου έχει μειωθεί κατά 10 cm.



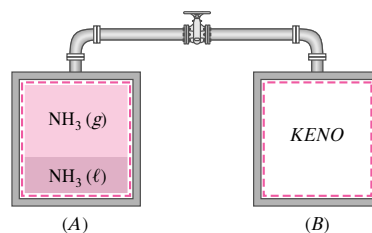
Σχήμα A3-16

- α. Ποιά είναι η πίεση του νερού και ποιά η θερμοκρασία του στην τελική κατάσταση ισορροπίας;
- β. Να σχεδιαστεί η διεργασία θέρμανσης του νερού στα διαγράμματα $p-v$ και $p-T$.

3-17 Θεωρούμε δύο κλειστές δεξαμενές A και B που συνδέονται μεταξύ τους όπως φαίνεται στο Σχή-

μα A3-17. Η βαλβίδα που υπάρχει στον αγωγό σύνδεσης των δύο δεξαμενών είναι αρχικά κλειστή. Κάθε δεξαμενή έχει όγκο 250 ℓ. Η δεξαμενή A περιέχει μείγμα υγρής και αέριας αμμωνίας σε ισορροπία στους 30 °C και η δεξαμενή B είναι κενή. Η κατ' όγκο σύσταση του διφασικού μείγματος της αμμωνίας στη δεξαμενή A είναι 5 % υγρό και 95 % ατμός. Κάποια στιγμή η βαλβίδα ανοίγει και κορεσμένος ατμός αμμωνίας αρχίζει να εισρέει στη δεξαμενή B. Αυτό συνεχίζεται έως ότου η πίεση στη δεξαμενή B γίνει ίση με την πίεση στη δεξαμενή A, οπότε η βαλβίδα κλείνει. Η διεργασία μεταφοράς της αμμωνίας από τη δεξαμενή A στη B γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε η θερμοκρασία και στις δύο δεξαμενές να παραμένει σταθερή, ίση με 30 °C. Να υπολογιστούν:

- α. Η πίεση και η ποιότητα του αρχικού μείγματος της αμμωνίας στη δεξαμενή A.
- β. Η ποιότητα του τελικού μείγματος της αμμωνίας στη δεξαμενή A.
- γ. Ο όγκος που πρέπει να έχει η δεξαμενή B ώστε το περιεχόμενο και των δύο δεξαμενών στην τελική κατάσταση να είναι κορεσμένος ατμός.



Σχήμα A3-17

ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 3-01** Alper, A., Editor, *Phase Diagrams: Materials Science and Technology*, Vol. I., Academic Press, New York, 1970.
- 3-02** Borgnakke, R., & Sonntag, R., *Thermodynamic and Transport Properties*, Wiley, N.Y., 1997.
- 3-03** Cengel, Y., and Boles, M., *Thermodynamics: An Engineering Approach*, 3rd ed., McGraw–Hill, New York, 1998.
- 3-04** Cooper, J., & Le Fevre, E., *Thermophysical Properties of Water*, Edward Arnold Ltd, London, 1970.
- 3-05** DeVoe, H., *Thermodynamics and Chemistry*, Prentice-Hall, Englewoods Cliffs, N.J., 2001.
- 3-06** Irvin, Th., and Liley, P., *Steam and Gas Tables with Computer Equations*, Academic Press, Orlando, 1984.
- 3-07** Jones, J. & Dugan, R., *Engineering Thermodynamics*, Prentice–Hall, Englewoods Cliffs, New Jersey, 1996.
- 3-08** Παπαϊωάννου, Α., *Θερμοφυσικές Ιδιότητες Χημικών Ουσιών και Συστήματα Μονάδων*, Εκδόσεις Κοράλι, Αθήνα, 2002.
- 3-09** Wark, K. Jr, and Richards, D., *Thermodynamics*, 6th ed., McGraw–Hill, N.Y., 1999.
- 3-10** Winnick, J., *Chemical Engineering Thermodynamics*, Wiley, New York, 1997.