4. A tiszta anyagok termodinamikai tulajdonságai

A termodinamikai számitásokhoz elengedhetetlan a folyamatokban résztvevő anyagok termikus és kalorikus állapotjelzői közötti kapcsolatok ismerete.

A tiszta anyagok minden egyes fázisának egyensulyi állapotaira

$$F(p,v,T) = 0$$

alaku termikus állapotegyenlet irható fel. Ez geometriailag a p,v,T koordinátatengelyekkel határolt térben felületet jelent, amelyet a 32. ábra mutat. Elvileg valamennyi tiszta anyagra hasonló állapotfelület adódik. A felületen több mezőt különböztethetünk meg, éspedig vannak

egyfázisu mezők: szilárd, cseppfolyós és gáznemü mezők,

és

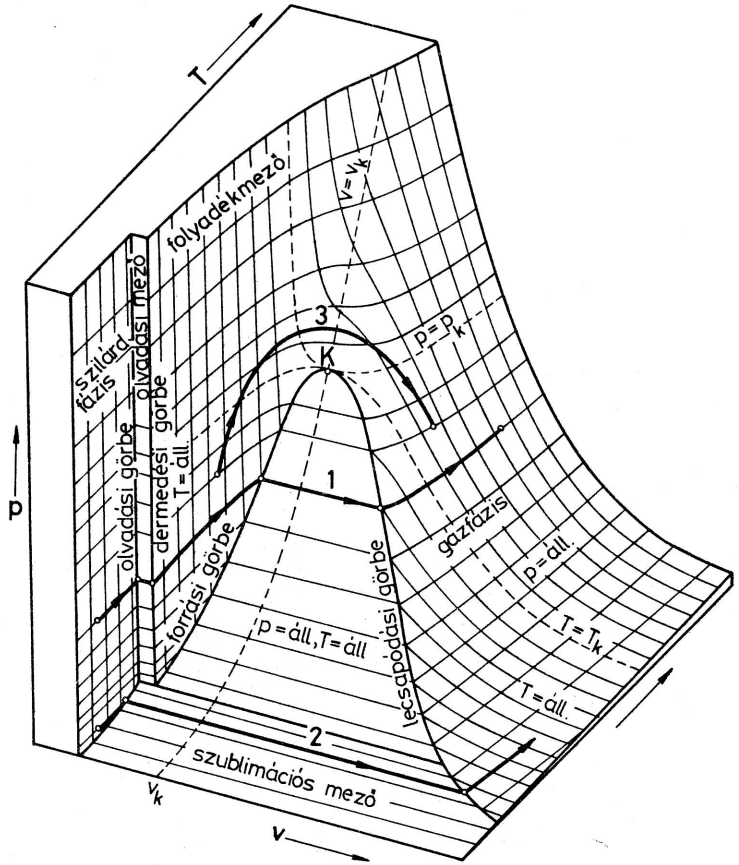
kétfázisu mezők: szublimációs, olvadási és párolgási mezők.

Az egyensulyi állapotnak megfelelő mezőkről vilagosabb képet nyerünk, ha különböző p=áll. nyomáson végbemenő folyamat során az állapotváltozást a felületen követjük. Az 1 jelü vonalnak megfelelő folyamat a szilárd fázisból indul, és az állapotváltozás során a hőmérséklet emelkedik. Eközben az állapotváltozási görbe keresztülhalad az olvadási, a folyékony, a párolgási mezőn, majd gáznemü mezőben ér véget, továbbá metszi az olvadási, a dermedési, a forrási és a lecsapódási görbéket is.

A 2 jelü vonal olyan izobár állapotváltozást ábrázol, amelynél a közeg a szilárd fázisból a szublimációs állapotba, majd gázfázisba kerül, és közben a szublimációs és a deszublimációs görbéket metszi.

Megfigyelhető, hogy mindkét állapotváltozás során adódnak egy- és kétfázisu egyensulyi állapotok, és hogy a kétfázisu mezőkben az állapotváltozás során a hőmérséklet állandó.

A 3 jelü vonal mentén az állapotváltozás a cseppfolyós állapotból indul, és kétfázius mező érintése nélkül a gázfázisban ér véget. A közeg tehát cseppfolyós állapotból közvetlenül gáznemü állapotba kerül. Itt nincs meg a forrás jelensége.

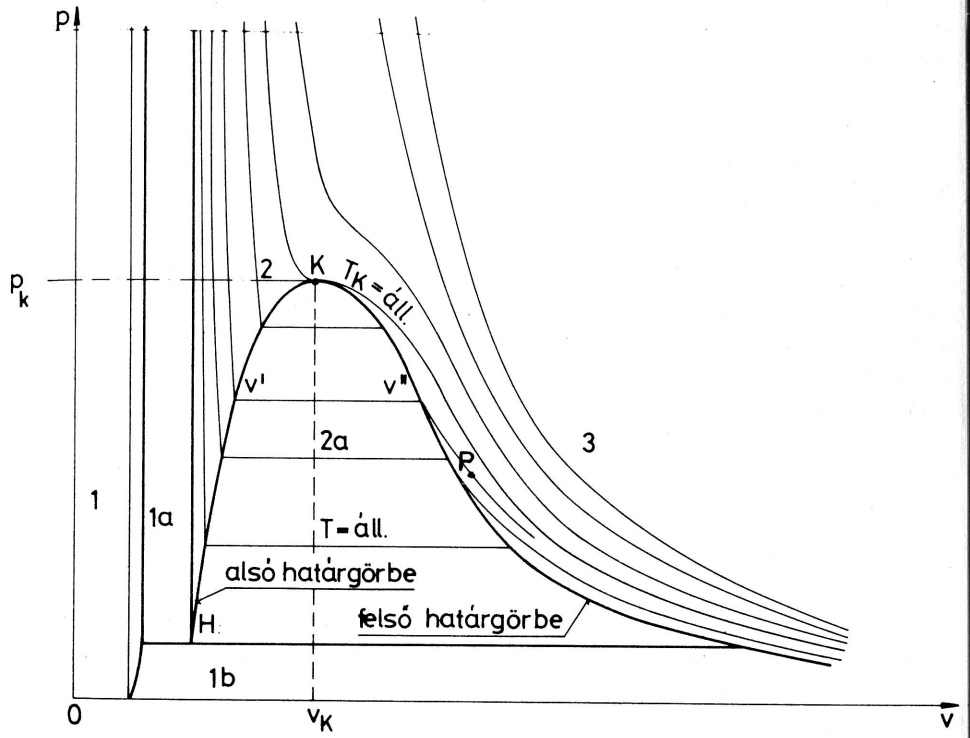


32. ábra

A forrási és a lecsapódási görbék a nyomás növekedtével egymáshoz közelednek és egy bizonyos nyomásnál összeolvadnak. A találkozási pont az un. kritikus pont (K), amelynek állapotjelzői (p_k, v_k, T_k) a különböző anyagokra jellemző értékek. A 32. ábrában fel vannak tüntetve a p_k=áll., v_k=áll. és a T_k=áll. görbék is. A T_k-nál magasabb hőmérsékleten cseppfolyós fázis nem képzelhető el.

A felületen jellegzetes pont a párolgási és a dermedési vonal metszéspontja. Ez az egyetlen olyan állapot, amelyben a szilárd, a cseppfolyós és a gőznemü fázis termodinamikai egyensulyban van. Ezt a pontot hármas pontnak (H) szokás nevezni; a hármas pont állapotjelzői is jellemző értékek egy-egy anyagra nézve.

A térbeli állapotfelület a gyakorlat szempontjából kevéssé hasznos. A felületek koordinátasikokra történő vetitésével a gyakorlatban is használt diagramok adódnak. A leginkább használt ezek közül a p,v diagram, amelyet a 33. ábra mutat. A diagramban a következő mezők találhatók:



33. ábra

1 szilárd
1a szilárd+cseppfolyós
1b szilárd+gáznemü
2 folyékony
2a folyékony+gáznemü
3 gáznemü

A kritikus hőmérsékletnél jóval magasabb hőmérsékletek esetén a közeg viselkedése jól megközeliti az ideális gázét, s igy az izotermikus görbék is a hiperbola alakját. Minél alacsonyabb a hőmérséklet, annál nagyobb eltérés mutatkozik ehhez képest. A bejelölt P pontból kiinduló izotermikus kompresszió során pl. a nyomás csak bizonyos értékig növekszik, majd egy térfogatszakaszban állandó marad. A kompresszionak ezen a szakaszán a térfogat v"-ről v'-re csökken. A v"-höz

tartozó állapotban fázisátalakulás (kondenzáció) kezdődik, amely a v' térfogatnak megfelelő állapotban fejeződik be. A különböző izotermákon adódó v'' és v' pontokból alakul a lecsapódási és a forrási görbe. Az előbbit felső határgörbének, az utóbbit alsó határgörbének szokás nevezni. A két görbe a kritikus pontban összefut, és itt a görbének vizszintes érintője van.

4.1. Állapotegyenletek

A 32. ábrán bemutatott állapotfelület egyszerü szemlélete is meggyőz bennünket arról, hogy az állapotegyenlet valóságos közegeinknél egyszerü formában nem irható fel. Tény az, hogy ez idő szerint nem ismeretesek olyan állapotegyenletek, amelyek a lehetséges egyensulyi állapotokra egyaránt érvényesek volnának, csupán korlátozott - egy-egy tartományra vonatkozó - érvényü összefüggéseink vannak.

4.1.1. A valóságos (reális) gázok termikus állapotegyenletei

Az ideális gázokra érvényes állapotegyenlettől való eltéréseket leginkább az un. viriál alakban felirt egyenletekkel lehet figyelembe venni. Ezek az alábbiak:

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \dots ,$$

vagy

$$\frac{pv}{RT} = 1 + B'(T)\, p + C'(T)\, p^2 + \dots .$$

Az ezekben szereplő, hőmérséklettől függő B(T), C(T) ..., B'(T), C'(T) ... tényezőket viriál-együtthatóknak szokás nevezni, amelyek tapasztalati uton mérésekkel állapithatók meg. A mérési adatok alapján a különböző anyagokra számtalan állapotegyenlet ismeretes, amelyek bonyolultságuk mellett is csak korlátozott érvényüek, amennyiben azok csak bizonyos állapotváltozási határok között adják meg az állapotjelzők közötti kapcsolatokat.

A müszaki gyakorlatban fontos anyagokra, mint pl. a vizgőz, vagy levegő is ilyen bonyolult állapotegyenletek ismeretesek, amelyeknek segitségével az összetartozó állapotjelzők viszonylag széles tartományban számithatók. Az igy kiszámitott értékeket rendszerint táblázatos összeállitások, esetleg diagramok tartalmazzák.

4.1.2. A folyadékállapot egyenletei

A folyadékállapotra külön felirhatók állapotegyenletek. Kis nyomásoknál a folyadék jó közelitéssel összenyomhatatlannak tekinthető, fajtérfogata tehát állandónak tekinthető:

$$v \cong \text{áll.}$$

Pontosabb eredményt szolgáltat a

$$v(T,p) = v_o \left[1 + \beta_o (T - T_o) - \varkappa_o (p - p_o)\right]$$

lineáris kapcsolat, amelyben

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

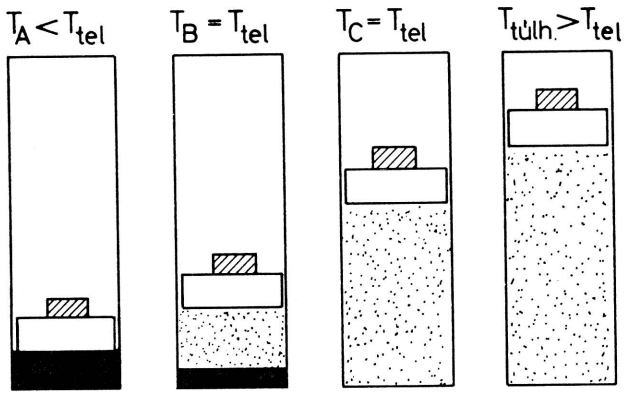
a térfogati tágulási tényező és

$$\varkappa = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

az un. izotermikus kompresszibilitási tényező, amelyeket a kivánt O jelü vonatkozási állapotban kell számitásba venni.

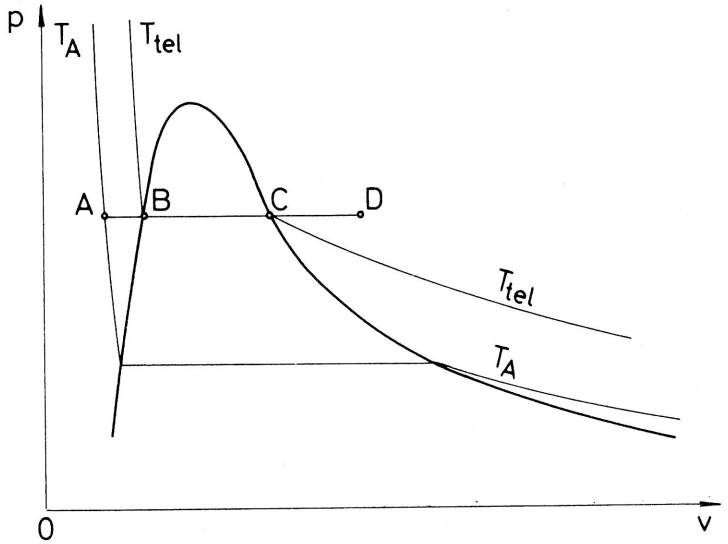
4.2. A gőzfejlesztés folyamata állandó nyomáson

A müszaki gyakorlatban az állandósult gőzfejlesztést izobár folyamatnak szokás tekinteni. Ez a folyamat pl. a 34. ábrán vázolt modell szerint mehet végbe, ahol a hengeres edényben az állandó nyomást a sulytalan és surlódásmentes dugattyura helyezett sulyterhelés adja. A gőzfejlesztés folyamata folyadékállapotból indul, amely a 35. ábrán



34. ábra

az A pontnak felel meg. A folyadékot p=áll. mellett melegitve a hőmérséklet emelkedik és a fajtérfogat kis mértékben nő. Ez addig tart, amig a hőmérséklet el nem éri a T_{tel} un. telitési értéket. A telitési hőmérsékleten a folyadékban megindul a forrás, gőzbuborékok jelentkeznek. Ennek az állapotnak a forrási vagy alsó határgörbén fekvő B pont felel meg.

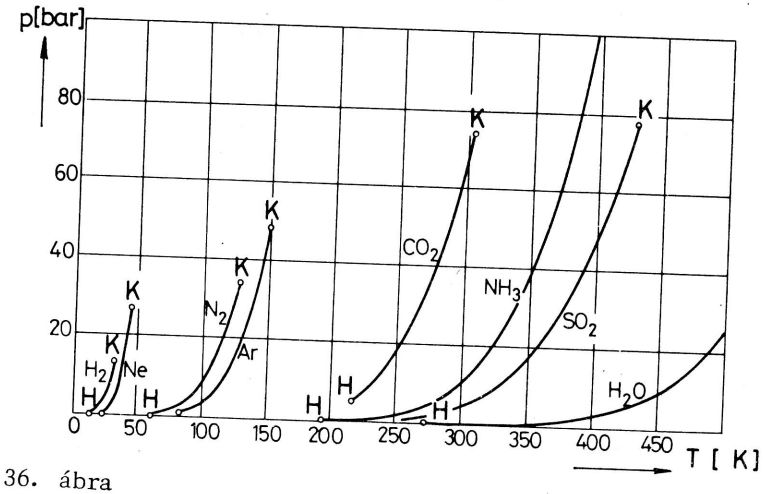


35. ábra

A forrás folyamata a p nyomáshoz tartozó T_{tel} hőmérsékleten megy végbe, a további melegités során ui. a hőmérséklet nem változik; a közegben egyre több gőzbuborék jelenik meg, és a térfogat jelentősen növekszik. A forrás folyamata alatt két fázis (folyadék és gőz) van jelen, ez tehát heterogén állapotot jelent. A müszaki gyakorlat a két fázist együttesen "nedves gőz" néven ismeri. A gőzfejlesztést p=áll. és T_{tel}=áll. mellett folytatva, azaz további hőt közölve, egyre nő a folyadék-gőz keverékben a gőz aránya, mig végül a C ponttal jelölt állapotban már a teljes folyadékmennyiség elpárolgott és csak gőz van jelen. Ezt az állapotot "száraz telitett gőz" állapotnak szokás nevezni. A C pont a felső határgörbén van, amelyet lecsapódási görbének is nevezhetünk, a megforditva lejátszódó folyamatnál ui. a hütés során a gőzállapotból ebben a pontban kezdődik meg a folyadékcseppek kiválása, a kondenzáció.

A melegitést tovább folytatva a hőmérséklet emelkedik, és a gőz az ún. túlhevített gőzállapotba kerül (D pont), ahol a térfogat is nagymértékben nő a melegítés során.

A gőzfejlesztés folyamata különböző nyomásokon az előbbihez hasonló módon megy végbe, csupán az a hőmérséklet változik meg, amelynél a gőzképződés (forrás) megindul. Minden nyomáshoz meghatározott telitési hőmérséklet tartozik, amelyen a forrás megkezdődik, és állandó hőmérsékleten és nyomáson végbemegy. Az un. nedves gőzmezőnek megfelelő állapotban, amely a folyékony és a gőzfázis keverékének felel meg, a nyomás és a hőmérséklet összetartozó értékek, és ezek csak együttesen változhatnak meg.



36. ábra

Az összetartozó telitési nyomás és hőmérséklet értékeket néhány közegre a 36. ábra un. "tenziógörbéi" mutatják. A görbék tetőpontja

a kritikus pont. A legtöbb közegnél a telitési gőznyomás a hőmérséklettel eleinte lassabban, később azonban rohamosan emelkedik.

Mint már emlitettük, az előbb vázolt folyamat forditott irányban is végbemehet, amikor a tulhevitett gőzből hütés segitségével száraz telitett gőz állapotába kerül a közeg, majd állandó nyomáson és hőmérséklet mellett lecsapódik (kondenzálódik) és végül az alsó határgörbét elérve a teljes mennyiség folyadékállapotba jut.

4.3. Heterogén állapottartományok

A nedves gőz, az olvadási és a szublimációs állapotban a közeg két fázisból áll, ezek az állapotok tehát heterogének.

A két termodinamikai főtétel alapján bizonyitható, hogy ezekben az állapotokban a két fázis csak akkor lehet egyensulyban, ha nyomásuk és hőmérsékletük azonos. Ezekben a tartományokban az állapot meghatározásához nem elegendő a nyomás és a hőmérséklet ismerete, mert hiszen ezek összetartozó értékek, hanem szükség van a két fázis tömegarányának (azaz a keverék összetételének) ismeretére is.

4.3.1. A nedves gőz állapot

A heterogén állapotok közül a nedves gőz állapotnak van a müszaki gyakorlatban a legnagyobb jelentősége. A gőzfejlesztés folyamata során - mint már láttuk - a közeg akkor jut ebbe az állapotba, amikor a folyadékban megjelennek a gőzbuborékok. A nedves gőz tehát forrásban levő folyadék és telitett gőz keveréke.

A nyomás (és az ezzel összekapcsolt hőmérséklet) mellett a keverék gőztartalma az az állapotjelző, amely meghatározza a nedves gőz állapotát. A keverékben levő folyadék tömegét m'-vel, a gőzét pedig m"-vel jelölve a gőztartalmat az

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

összefüggés definiálja.

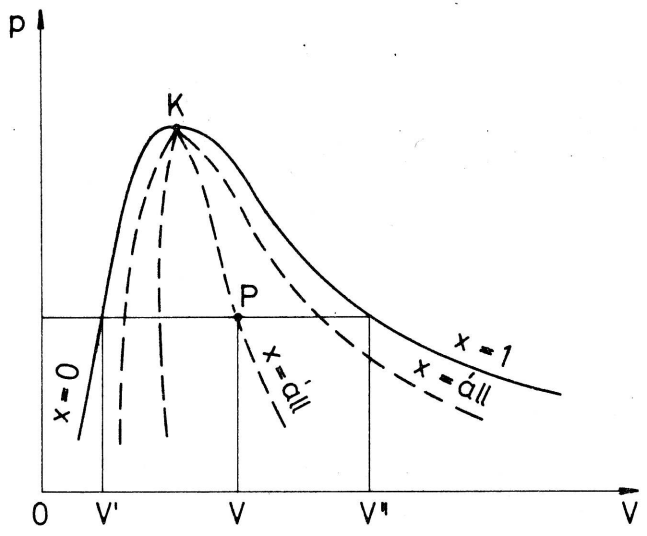
A nedves gőz térfogata a két fázis térfogatának összege. A forrásban levő folyadék fajtérfogatát v'-vel, a telitett gőzét pedig v"-vel jelölve a nedves gőz térfogata

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

és ebből a nedves gőz fajtérfogata

$$v = (1-x)\,v' + xv'' = v' + x\,(v''-v'). \qquad 4.1$$

A v' és v"-vel jelölt fajtérfogatok a forrási és a lecsapódási görbékhez (az alsó- és a felső határgörgékhez) tartozó, nyomástól függő állapotjelzők. A 37. ábrán p,v sikon van a két határgörbe és az általuk határolt nedves gőzmező feltüntetve. Az alsó határgörbe pontjai egyfázisu forrásban levő folyadékállapotot jelölnek, amelyekben a gőztartalom zérus, tehát az alsó határgörbe az x=0-val jellemezhető görbe. Ezzel szemben a felső határgörbén mindenütt az x=1 érvényes.



37. ábra

Az ábrába berajzolt p=áll. vizszintesből a két határgörbe által kimetszett távolság (v"-v')-vel arányos. A bejelölt P pontig mérhető (v-v')-vel arányos távolságot az előzőhöz viszonyitva éppen x-hez jutunk:

$$x = \frac{v-v'}{v''-v'} \quad .$$

Mivel az alsótól a felső határgörbéig a gőztartalom x=0-tól x=1-ig változik, ezért a gőztartalmak ilyen módon a p,v diagramban bejelölhetők és az x=áll. görbék megrajzolhatók (a 37. ábrában a szaggatottan rajzolt görbék).

Ehhez hasonló módon számítható a nedves gőz entalpiája és entrópiája is. Az előbbire a

$$h = (1-x)\ h'+xh'' = h'+x(h''-h'), \qquad 4.2$$

az utóbbira az

$$s = (1-x)s'+xs'' = s' + x(s''-s') \qquad 4.3$$

összefüggés érvényes. A T,s diagramba (41. ábra) a p,v diagramhoz hasonló módon rajzolhatók be az x=áll. gőztartalom görbék:

$$x = \frac{s-s'}{s''-s'}$$

A folyadék egységnyi tömegének p=áll. melletti elpárologtatásához szükséges párolgási hő a száraz telitett gőz és a forrásban levő folyadék entalpiája közötti különbségnek felel meg. Az entrópia definiciós egyenletéből ui.

$$dh = Tds - vdp,$$

amelyből nedves mezőben p=áll. izobár változás melletti integrálás után az

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

adódik. . Most p=áll. esetén T is konstans. Az x gőzhányadot tartalmazó nedves gőz fajlagos entalpiája a

$$h= h'+x(h''-h') = h'+Tx(s''-s') = h'+xr$$

összefüggés szerint az x fajlagos gőztartalommal lineárisan változik.

Az I. főtételt az izobár elgőzölgési folyamatra alkalmazva, egységnyi közeg reverzibilis elgőzölgésére irható:

$$q_{12}=u_2-u_1-w_{12}=u''-u'+p(v''-v') = h''-h' .$$

Eszerint az

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

párolgási hő két részből áll:

$$\varrho = u''-u'$$

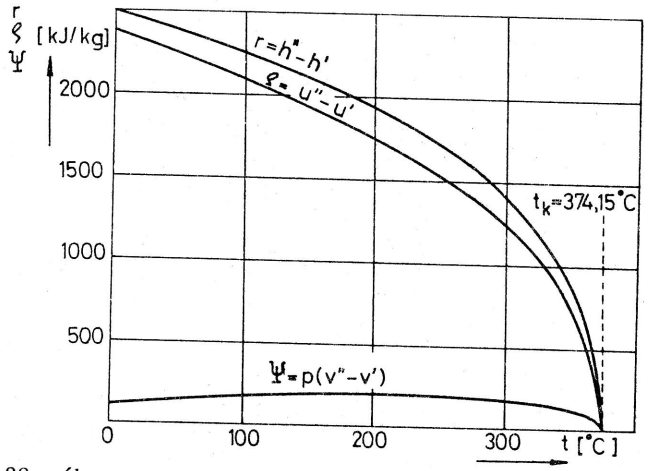
az un. "belső párolgási hő" a belső energia növelését szolgálja, mig a

$$\psi = p\,(v''-v')$$

un. "külső párolgási hő" a közeg térfogatváltozásához szükséges munkának felel meg. Ezekkel tehát a párolgási hő

$$r = \varrho + \psi .$$

Mint a 38. ábrából látható, viz esetében mindhárom párolgási hő a telitési hőmérséklet (nyomás) függvénye.



38. ábra

4.3.2. Clapeyron—Clausius-egyenlet

A nedves gőzmezőben legyen ábrázolva egy elemi körfolyamat a T,s és a p,v síkon (39. ábra). A körfolyamat Carnot-ciklusnak tekinthető két-két izotermikus, ill. izentropikus állapotváltozással, amelynek termikus hatásfoka

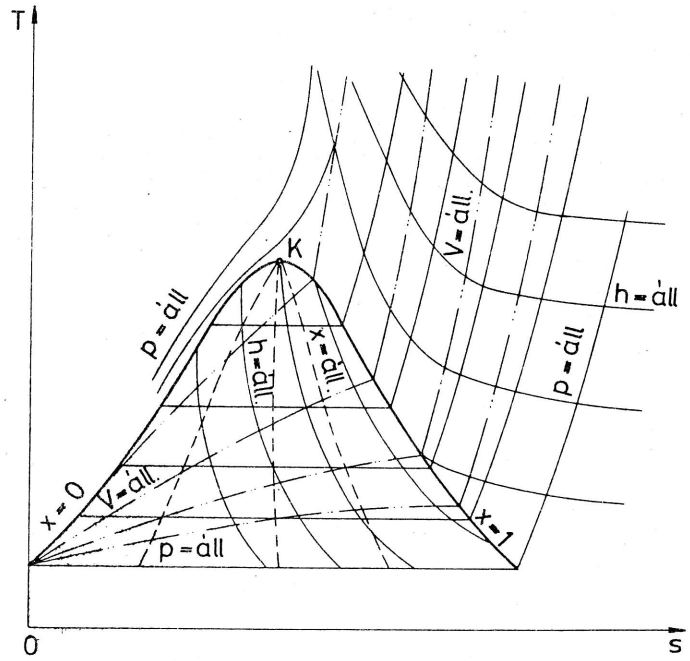
$$\eta_t = \eta_C = \frac{w}{q} = \frac{T-T_o}{T} \quad .$$

4.4.2. Állapotjelző táblázatok

Az állapotegyenletek ismeretében valamely közeg összetartozó állapotjelzői a rendelkezésre álló elektronikus adatfeldolgozó rendszerek segitségével viszonylag gyorsan számithatók. Az igy nyert adathalmaz táblázatokban van rendszerezve, amelyeket a gyakorlat gőztáblázatoknak nevez. Ezek rendszerint külön tartalmazzák az egyfázisu folyadék, ill. gázállapotra (tulhevitett gőz is), valamint a kétfázisu folyadék-gőz állapotra az állapotjelzőket. Az egyfázisu állapotokban két független változó éspedig a p nyomás és a T hőmérséklet szerint vannak rendezve a v, h és s állapotjelzők, mig a kétfázisu, un. "nedves" gőzállapotra két táblázat rendszer található; az egyikben a T hőmérséklet a független változó, és ez a p=p(T), a v'(T), v"(T) h'(T), h"(T), s'(T) és s"(T) adatokat tartalmazza, mig a másikban a p függvényében találhatók a T=T(p), valamint a v'(p), v"(p), h'(p), h"(p), s'(p) és s"(p) értékek.

4.4.3. Állapot-diagramok

Az F(p,v,T)=O termikus állapotegyenletet feltüntető állapotfelület vetitésével nyerhetők a p,v-; p,T- és v,T-diagramok, amelyeket a gyakorlat jól fel tud használni.



41. ábra

Hasonlóan nagy fontosságuak a gyakorlatban a T,s és a h,s entrópiadiagramok. A 41. ábrán látható egy homogén közeg T,s diagramja. A diagramban a folyadék, a nedves gőz és a tulhevitett gőz állapotok találhatók meg. Az x=0 forrási és az x=1 kondenzációs görbe a T_K kritikus hőmérsékleten összefutnak, itt a görbének vizszintes érintője van. E két határgörbe alatt található a nedves gőz mező. Ebben a mezőben a p=áll. vonalak vizszintes egyenesek (T_{tel}=áll.) ezzel szemben az x=0 alsó határgörbétől balra eső folyadék- és az x=1 felső határgörbétől jobbra eső tulhevitett gőz mezőben a p=áll. vonalak görbültek. A folyadékmezőben ezek a p=áll. vonalak nagyon közel esnek az alsó határgörbéhez és egymáshoz is, és csak nagyobb nyomásoknál különböztethetők meg léptékhelyes rajzban.

A T,s diagramba be vannak rajzolva az x=áll. gőztartalom- és a v=áll. fajtérfogatgörbék. Ez utóbbiak a nedves gőzmezőben enyhén hajló vonalak, a tulhevitett gőz mezőben viszont a p=áll. görbéknél meredekebben haladnak. Megtalálhatók továbbá a diagramban a h=áll. entalpiagörbék is. Látható, hogy ezek a tulhevitett gőz esetében a T=áll. vizszintesekhez aszimptotikusan közelednek jeléül annak, hogy a felső határgörbétől távolodva a közeg az ideális gáz állapothoz közeledik.

A T,s diagramban területként ábrázolható a gőzfejlesztés során közölt hő. A gőzfejlesztést p=áll. melletti reverzibilis folyamatnak véve, az egységnyi tömegü folyadéknak a forráspontig történő felmelegitéséhez, elpárologtatásához és a keletkezett gőz tulhevitéséhez sorra a

$$q_f = h' - h_o$$

folyadékhő, az

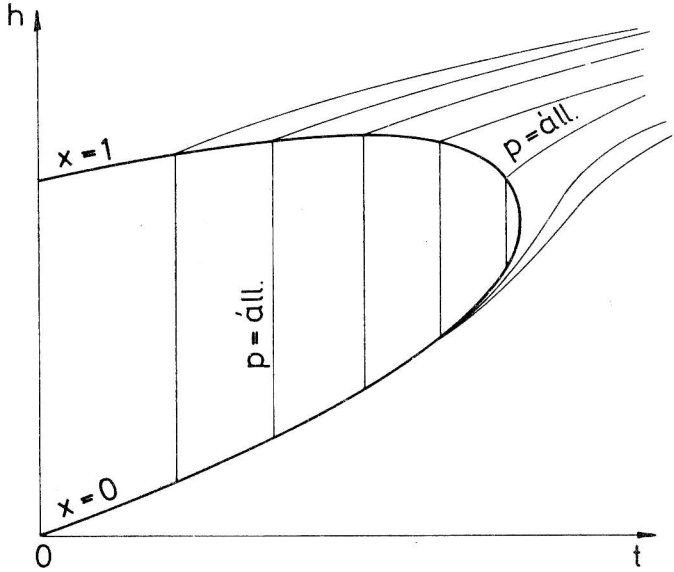
$$r = h'' - h'$$

párolgási hő és a

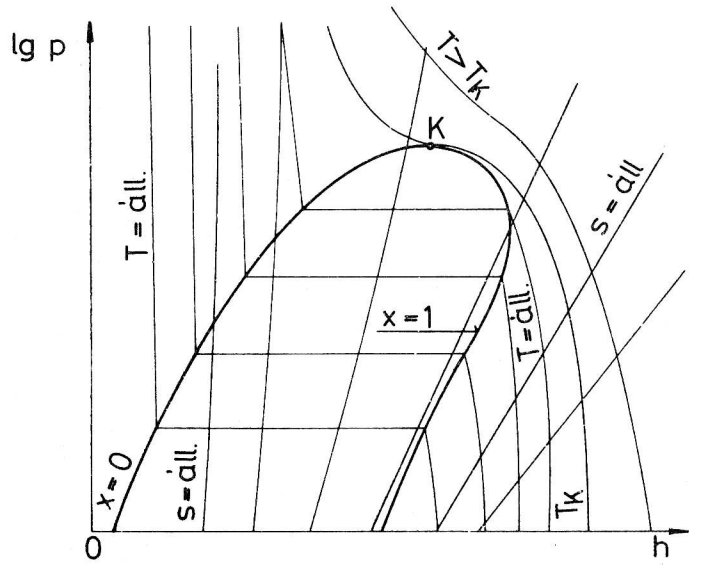
$$q_{tulh} = h_{tulh} - h''$$

tulhevitési hő szükséges. Ezeket a hőket a 42. ábrán vonalkázott területként tüntettük fel. A folyadékhő a c=c(T) folyadék fajhő ismeretében a

$$q_f = \int_{T_o,\ p=áll.}^{T_{tel}} c(T)\, dT \quad ,$$



44. ábra



45. ábra