

Ισοζύγια ενέργειας

Περιεχόμενα

- 4.1. Συστήματα
 - 4.1.1 Τύποι θερμοδυναμικών συστημάτων
 - 4.1.2 Ιδιότητες θερμοδυναμικών συστημάτων
 - 4.1.3 Κατάσταση θερμοδυναμικών συστημάτων
- 4.2. Ειδική θερμότητα
 - 4.2.1 Υπολογισμός Ειδικών θερμοτήτων
- 4.3. Υπολογισμός μεταβολών ενθαλπίας χωρίς αλλαγή φάσης
- 4.4. Μεταβολές ενθαλπίας για αλλαγές φάσεων
- 4.5. Ο 1^{ος} θερμοδυναμικός νόμος – Γενικό ισοζύγιο ενέργειας
- 4.6. Θερμοτονισμός αντίδρασης
- 4.7. Πρότυπη θερμότητα καύσης

4. Ισοζύγια Ενέργειας

Το πρωταρχικό στοιχείο για την επίλυση προβλημάτων ισοζυγίων ενέργειας είναι ο **1^{ος} Θερμοδυναμικός νόμος**. Στο κεφάλαιο αυτό θα αναπτυχθούν ορισμένες μαθηματικές εκφράσεις του πρώτου θερμοδυναμικού νόμου οι οποίες είναι ιδιαίτερα ωφέλιμες για την επίλυση προβλημάτων ισοζυγίων ενέργειας. Επί πλέον θα αναφερθούν τα σημαντικά εκείνα στοιχεία της θερμοχημείας τα οποία εμπλέκονται στον υπολογισμό των ισοζυγίων ενέργειας.

4.1. Συστήματα

Τα ισοζύγια ενέργειας καταstrώνονται για ένα σύνολο αντικειμένων ή μια περιοχή του χώρου που υπάρχει ενδιαφέρον κατά την ανάλυση μιας διεργασίας. Αυτό το τμήμα του σύμπαντος το οποίο πρόκειται να μελετηθεί ονομάζεται **σύστημα**. Το σύστημα ορίζεται περικλείοντας το με ένα **όριο**. Οτιδήποτε έξω από το σύστημα αποτελεί το **περιβάλλον**.

4.1.1 Τύποι θερμοδυναμικών συστημάτων

Τα θερμοδυναμικά συστήματα μπορούν να χαρακτηρισθούν σαν

Ανοικτά: Όταν γίνεται μεταφορά μάζας και ενέργειας δια μέσου των ορίων ενός συστήματος

Κλειστά: όταν επιτρέπεται μόνο η εισροή ή εκροή ενέργειας δια μέσου των ορίων του συστήματος

Απομονωμένα: αν δεν επιτρέπεται η ροή ενέργειας και μάζας από και προς ένα σύστημα

Επίσης μπορούν να χαρακτηρισθούν ως *απλά ή σύνθετα, σταθερής ή μη σταθερής κατάστασης*, και τέλος *ομοιογενή ή ετερογενή*.

4.1.2 Ιδιότητες θερμοδυναμικών συστημάτων

Ιδιότητα : ένα χαρακτηριστικό που μπορεί να μετρηθεί (π.χ. πίεση, όγκος, θερμοκρασία) ή που μπορεί να υπολογισθεί αν δεν μετρείται άμεσα (π.χ. ορισμένες μορφές ενέργειας).

Εκτατική ιδιότητα: η ιδιότητα που η τιμή της είναι το άθροισμα των τιμών όλων των υποσυστημάτων που αποτελούν το σύστημα. Για παράδειγμα ένα αέριο σύστημα μπορεί να χωρισθεί σε δύο υποσυστήματα που έχουν διαφορετικούς όγκους ή μάζες από το αρχικό σύστημα. Συνεπώς η μάζα και ο όγκος είναι εκτατικές ιδιότητες.

Εντατική ιδιότητα: είναι εκείνη της οποίας η τιμή δεν είναι προσθετική και δεν αλλάζει με την ποσότητα του υλικού στο υποσύστημα. Για παράδειγμα, η θερμοκρασία, η πίεση, η πυκνότητα κλπ. δεν μεταβάλλονται αν το σύστημα διαιρεθεί στα δύο ή αν τα δύο μισά συνενωθούν και πάλι.

4.1.3 Κατάσταση θερμοδυναμικών συστημάτων

Οι όροι στερεό, υγρό ή αέριο περιγράφουν την κατάσταση ενός υλικού. Δυστυχώς όμως ο τύπος αυτός της ταξινόμησης είναι ανεπαρκής για την περιγραφή της κατάστασης ενός θερμοδυναμικού συστήματος, για την οποία **απαιτείται ο καθορισμός ενός περιορισμένου αριθμού εντατικών ιδιοτήτων**. Σύμφωνα με τον Denbigh, ο καθορισμός δύο εντατικών ιδιοτήτων ενός απλού συστήματος αρκεί για την περιγραφή όλων των άλλων εντατικών ιδιοτήτων, όπως ειδική θερμότητα, πυκνότητα, επιφανειακή τάση κλπ. Έτσι, προκύπτει ότι:

$$I_i (i = 3,4,\dots,n) = f(I_1, I_2) \quad (4.1)$$

όπου I συμβολίζει μια εντατική ιδιότητα. Στην περίπτωση των εκτατικών ιδιοτήτων, τουλάχιστον μια εκτατική (όπως π.χ. η μάζα) και δύο εντατικές ιδιότητες πρέπει να καθορισθούν. Άρα ισχύει:

$$E_i (i = 2,3,4,\dots,n) = f(I_1, I_2, E_1) \quad (4.2)$$

Οι εξισώσεις 4.1 και 4.2 αποτελούν γενικές εξισώσεις κατάστασης. Ειδικές εξισώσεις αυτού του τύπου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αποδώσουν τις συσχετίσεις μεταξύ των ιδιοτήτων ενός συστήματος. **Για παράδειγμα ο νόμος των ιδανικών αερίων** είναι μια εξίσωση κατάστασης των αερίων.

Σε ένα σύστημα που βρίσκεται σε μη σταθερή κατάσταση, οι ιδιότητες του μεταβάλλονται με το χρόνο. Έτσι για παράδειγμα, ένα σύστημα του οποίου η θερμοκρασία μεταβάλλεται με το χρόνο είναι **σύστημα μη σταθερής κατάστασης**. Εάν όμως το ίδιο σύστημα τελικά μεταπίπτει στην αρχική του θερμοκρασία τότε το σύστημα μπορεί να θεωρηθεί ότι **είναι σύστημα σταθερής κατάστασης**, επειδή η αρχική και η τελική θερμοκρασία είναι η ίδια.

(α) Θερμότητα : Είναι πιθανόν, η καθημερινή χρήση του όρου θερμότητα να προκαλέσει σύγχυση. Εδώ η έννοια της θερμότητας θα χρησιμοποιηθεί μόνον όταν εφαρμόζονται οι εξισώσεις που περιγράφουν μεταβολές ενέργειας. **Η θερμότητα (Q) ορίζεται συνήθως σαν εκείνο το ποσό από την συνολικά ανταλλασσόμενη ενέργεια μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος, που οφείλεται στη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ τους.**

Η ανταλλαγή θερμότητας μπορεί να γίνει με **αγωγή, συναγωγή ή ακτινοβολία**.

(β) Έργο: Σαν έργο (W) ορίζεται συνήθως η ενέργεια που ανταλλάσσεται μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος **όταν από τη δράση κάποιας δύναμης προκαλείται ανυσματική μετατόπιση στα όρια του συστήματος**

$$W = \int F dl$$

όπου το F είναι της ίδιας φοράς με το dl . Ο ορισμός αυτός όμως δεν είναι ακριβής επειδή

- (1) Η μετατόπιση μπορεί να μη είναι εύκολο να οριστεί,
- (2) Το γινόμενο $F dl$ δεν καταλήγει πάντοτε σε ίσο ποσό έργου,
- (3) Μπορεί να γίνει ανταλλαγή έργου χωρίς να ενεργεί κάποια δύναμη στα όρια του συστήματος (όπως από μαγνητικές ή ηλεκτρικές επιδράσεις).

Αφού η θερμότητα και το έργο αποτελούν εξ ορισμού ανεξάρτητες μεταξύ τους ανταλλαγές ενέργειας ανάμεσα στο σύστημα και στο περιβάλλον, μπορούμε να χαρακτηρίσουμε:

έργο την ενέργεια που μεταφέρεται προς ή από μια μηχανική κατάσταση (ή συντεταγμένη) του συστήματος και

θερμότητα τη μεταφορά ενέργειας προς τις ατομικές ή μοριακές καταστάσεις (ή συντεταγμένες) που δεν είναι μακροσκοπικά παρατηρήσιμες.

Η μέτρηση ή ο προσδιορισμός του έργου ποσοτικά με ένα μηχανικό όργανο είναι δύσκολος. Έτσι, αν δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα από τα ισοζύγια ενέργειας που περιγράφονται σε επόμενο κεφάλαιο, πρέπει σε πολλές περιπτώσεις, η τιμή του έργου να είναι γνωστή από πριν.

(γ) Εσωτερική Ενέργεια: Η εσωτερική ενέργεια (U) είναι ένα μακροσκοπικό μέτρο των μοριακών, ατομικών και υποατομικών ενεργειών, που όλες ακολουθούν ορισμένους μικροσκοπικούς νόμους διατήρησης σε δυναμικά συστήματα. Επειδή δεν υπάρχουν όργανα που να μετρούν άμεσα την εσωτερική ενέργεια σε μακροσκοπική κλίμακα, η εσωτερική ενέργεια υπολογίζεται από ορισμένες μεταβλητές που μπορούν να μετρηθούν μακροσκοπικά, όπως η πίεση, ο όγκος, η θερμοκρασία και η σύσταση.

Για να υπολογισθεί η **εσωτερική ενέργεια ανά μονάδα μάζας** (\bar{U}) από τις μεταβλητές που μπορούν να μετρηθούν, γίνεται χρήση μιας ειδικής ιδιότητας της εσωτερικής ενέργειας, δηλαδή **ότι είναι τέλειο διαφορικό**. Έτσι, για ένα καθαρό συστατικό, μπορεί να εκφραστεί σαν συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας και του ειδικού όγκου. Αν δηλαδή,

$$\bar{U} = \bar{U}(T, \bar{V})$$

παίρνοντας την ολική παράγωγο προκύπτει ότι

$$d\bar{U} = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_{\bar{V}} dT + \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial \bar{V}} \right)_T d\bar{V} \quad (4.3)$$

Εξ ορισμού, $\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_{\bar{V}}$ είναι η ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο, που συμβολίζεται σαν C_v . Για

τις περισσότερες πρακτικές εφαρμογές, ο όρος $\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial \bar{V}} \right)_T$ είναι τόσο μικρός, ώστε ο δεύτερος όρος

στο δεξιό σκέλος της εξίσωσης (4.3) να είναι αμελητέος. Συνεπώς, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας μπορεί να υπολογιστεί αν ολοκληρωθεί η εξίσωση (4.3):

$$\bar{U}_2 - \bar{U}_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad (4.4)$$

Σημειώνεται ότι **μόνο μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας ή σχετικές τιμές της ως προς κάποια κατάσταση αναφοράς μπορούν να υπολογιστούν και όχι απόλυτες τιμές της**. Αντί για την εξίσωση (4.4) όμως, για τον υπολογισμό μεταβολών της εσωτερικής ενέργειας χρησιμοποιούνται συνήθως τιμές της ενθαλπίας, όπως περιγράφεται στη συνέχεια.

(δ) Ενθαλπία: Στην εφαρμογή των ισοζυγίων ενέργειας χρησιμοποιείται όρος ενθαλπία (H) που ορίζεται ως συνδυασμός δύο μεταβλητών:

$$H = U + pV \quad (4.5)$$

όπου p είναι η πίεση και V ο όγκος.

Για να υπολογισθεί η ενθαλπία ανά μονάδα μάζας, χρησιμοποιείται η ιδιότητα ότι η ενθαλπία είναι τέλειο διαφορικό. Για μια καθαρή ουσία, η ενθαλπία μπορεί να εκφραστεί ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης (που είναι πιο εύχρηστη σαν μεταβλητή από τον όγκο). Θέτοντας

$$\bar{H} = \bar{H}(T, p)$$

και παίρνοντας την ολική παράγωγο προκύπτει μια εξίσωση ανάλογη της 4.3

$$d\bar{H} = \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial p} \right)_T dp \quad (4.6)$$

Εξ ορισμού, $\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_p$ είναι η ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση, που συμβολίζεται σαν C_p . Για

τις περισσότερες πρακτικές εφαρμογές, ο όρος $\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial p} \right)_T$ είναι πολύ μικρός σε μέτριες πιέσεις έτσι

ώστε να θεωρείται αμελητέος. Η μεταβολή της ενθαλπίας μπορεί τότε να υπολογιστεί από την ολοκληρωμένη μορφή της εξίσωσης (4.6):

$$\bar{H}_2 - \bar{H}_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (4.7)$$

Για διεργασίες υπό υψηλή πίεση όμως, ο δεύτερος όρος του δεξιού σκέλους της εξίσωσης (4.6) δεν είναι απαραίτητα αμελητέος και πρέπει να υπολογιστεί από πειραματικά δεδομένα. Σημειώνεται ότι **για τέλεια αέρια, η ενθαλπία και η εσωτερική ενέργεια είναι συναρτήσεις μόνο της θερμοκρασίας και δεν επηρεάζονται από μεταβολές πίεσης ή όγκου**.

Όπως και για την εσωτερική ενέργεια, **δεν υπάρχουν απόλυτες τιμές ενθαλπίας**. Μόνο μεταβολές ενθαλπίας μπορούν να υπολογιστούν. Συχνά χρησιμοποιούνται κάποιες συνθήκες αναφοράς (ίσως έμμεσα) στον υπολογισμό των μεταβολών ενθαλπίας. Για παράδειγμα, οι συνθήκες αναφοράς που

χρησιμοποιούνται στους πίνακες ατμού είναι νερό, σαν υγρό, στους 0°C και υπό την πίεση των ατμών του. Αυτό δεν σημαίνει ότι η ενθαλπία είναι πραγματικά μηδέν σε αυτές τις συνθήκες, αλλά μόνον ότι η ενθαλπία αυθαίρετα ορίστηκε σαν μηδέν στις συγκεκριμένες συνθήκες αναφοράς. Στον υπολογισμό μεταβολών ενθαλπίας, οι συνθήκες αναφοράς απαλείφονται όπως φαίνεται παρακάτω:

αρχική κατάσταση συστήματος

$$\text{ενθαλπία} = \bar{H}_1 - \bar{H}_{ref}$$

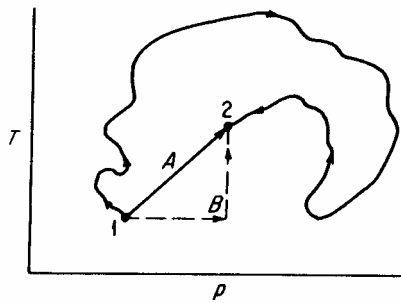
τελική κατάσταση συστήματος

$$\text{ενθαλπία} = \bar{H}_2 - \bar{H}_{ref}$$

$$\text{Ολική μεταβολή ενθαλπίας} = (\bar{H}_2 - \bar{H}_{ref}) - (\bar{H}_1 - \bar{H}_{ref}) = \bar{H}_2 - \bar{H}_1$$

(ε) Σημειακές ή Καταστατικές Συναρτήσεις: Οι μεταβλητές ενθαλπία και εσωτερική ενέργεια ονομάζονται σημειακές συναρτήσεις ή καταστατικές μεταβλητές, που σημαίνει ότι στην διαφορική τους μορφή είναι τέλεια διαφορικά¹. Η πραγματική διεργασία της μετάβασης από την κατάσταση 1

στην κατάσταση 2 δίνεται από την κυματοειδή γραμμή, ενώ η $\Delta \bar{H}$ μπορεί να υπολογισθεί από τη διαδρομή A ή B, ή οποιαδήποτε άλλη διαδρομή. Η μεταβολή της ενθαλπίας εξαρτάται μόνον από την αρχική και την τελική κατάσταση του συστήματος, ενώ η θερμότητα ή το έργο (συναρτήσεις «διαδρομής») μπορεί να διαφέρουν αφού εξαρτώνται από την διαδρομή που ακολουθήθηκε.



Σχήμα 4.1. Σημειακή συνάρτηση

Αντίστοιχα ισχύει ότι $\Delta \bar{H} = 0$ για μια κυκλική διεργασία που πηγαίνει από την κατάσταση 1 στην 2 και επιστρέφει στην κατάσταση 1, δηλαδή

$$\oint d\bar{H} = 0$$

Όλες οι εντατικές ιδιότητες που θα εξετασθούν όπως p , T , U , H κλπ., είναι σημειακές συναρτήσεις και εξαρτώνται μόνο από την κατάσταση της ουσίας. Έτσι για παράδειγμα ισχύει

$$\oint dT = 0$$

¹ Για να ελεγχθεί αν το διαφορικό ds είναι τέλειο, όπου

$$ds = R dx + Z dy$$

λαμβάνονται οι μερικές παράγωγοι $(\partial R / \partial y)_x$ και $(\partial Z / \partial x)_y$, και εξετάζεται αν

$$\left(\frac{\partial R}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y,$$

Εάν ναι, το ds είναι τέλειο διαφορικό. Αν όχι, το ds δεν είναι τέλειο διαφορικό. Η δήλωση ότι το ds είναι τέλειο διαφορικό είναι ισοδύναμη με το ότι το s είναι ανεξάρτητο της διαδρομής. Για παράδειγμα, η εφαρμογή του παραπάνω ελέγχου στην εξίσωση (4.6) δίνει

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial p} \right)_T$$

$$\text{ή} \left(\frac{\partial^2 \bar{H}}{\partial p \partial T} \right) = \left(\frac{\partial^2 \bar{H}}{\partial T \partial p} \right) \text{ όπως αναμενόταν}$$

$$\oint d\bar{U} = 0$$

Σε όλες τις περιπτώσεις η μεταβολή μιας σημειακής συνάρτησης μπορεί να υπολογισθεί σαν η διαφορά μεταξύ των τιμών της συνάρτησης στην τελική και την αρχική της κατάσταση, ανεξάρτητα από την εκτελούμενη διαδρομή.

4.2. Ειδική Θερμότητα

Οι δύο ειδικές θερμότητες έχουν ορισθεί ως εξής

$$(α) \quad C_p = \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_p$$

$$(β) \quad C_v = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_{\bar{v}}$$

Φυσική έννοια: το ποσό της απαιτούμενης ενέργειας για την αύξηση της θερμοκρασίας μιας ουσίας κατά 1 βαθμό. Η ενέργεια αυτή μπορεί να προσδοθεί με μεταφορά θερμότητας σε μερικές ειδικές διεργασίες. Για να προσδιοριστούν πειραματικά οι τιμές της C_p (ή C_v), πρέπει πρώτα να υπολογισθεί η μεταβολή της ενθαλπίας (ή της εσωτερικής ενέργειας) από το γενικό ισοζύγιο ενέργειας, και μετά να βρεθεί η ειδική θερμότητα από την εξίσωση (4.7) ή (4.4) για μικρές μεταβολές ενθαλπίας.

Παράδειγμα υπολογισμού της C_p

Δεδομένα από τους πίνακες ατμού, ενθαλπίες υδρατμού σε 1 psia (0.068 atm) και στους 300° και 350°F (149° και 176.6°C). Η διαφορά θερμοκρασίας είναι προφανώς πολύ μεγάλη για να θεωρηθεί προσεγγιστικά σαν διαφορικό, αλλά θα επαρκούσε κάτω από τις επιλεγμένες συνθήκες για να δώσει την τιμή της C_p με ακρίβεια δευτέρου δεκαδικού ψηφίου.

$$\Delta \bar{H} = (1217.3 - 1194.4) = 22.9 \text{ Btu/lb} = 12.72 \text{ kcal/kg}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_p \cong \left(\frac{\Delta \bar{H}}{\Delta T} \right)_p = \frac{22.9}{50} = 0.46 \frac{\text{Btu}}{(\text{lb})(\Delta^\circ\text{F})} = 0.46 \frac{\text{cal}}{(\text{g})(\Delta^\circ\text{C})}$$

Σύμφωνα με τον ορισμό της θερμίδας ή της μονάδας Btu προκύπτει ότι η ειδική θερμότητα μπορεί να εκφραστεί σε διάφορα συστήματα μονάδων με την ίδια αριθμητική τιμή. Για παράδειγμα, η ειδική θερμότητα μπορεί να εκφραστεί σε μονάδες

$$\frac{\text{Btu}}{(\text{lb mole})(^\circ\text{F})} = \frac{\text{kcal}}{(\text{kg mole})(^\circ\text{C})} = \frac{\text{cal}}{(\text{g mole})(^\circ\text{C})}$$

Εναλλακτικά, η ειδική θερμότητα μπορεί να δοθεί σαν

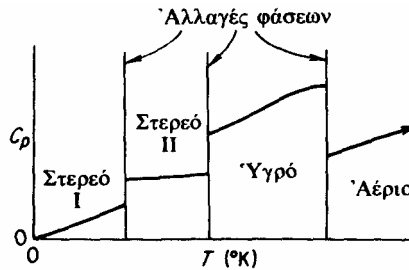
$$\frac{\text{Btu}}{(\text{lb})(^\circ\text{F})} = \frac{\text{cal}}{(\text{g})(^\circ\text{C})} \quad \text{ή} \quad \frac{\text{J}}{(\text{kg})(^\circ\text{K})}$$

Ας σημειωθεί ότι

$$\frac{1 \text{ Btu}}{(\text{lb})(^\circ\text{F})} = \frac{4.184 \text{ J}}{(\text{g})(^\circ\text{C})}$$

και ότι η ειδική θερμότητα του νερού στο Διεθνές Σύστημα Μονάδων (SI) είναι 4184 J/(kg) (°K). **Τονίζεται ότι σε κάθε σύστημα μονάδων η ειδική θερμότητα εκφράζεται σαν ενέργεια διαιρεμένη με το γινόμενο της μάζας επί τη διαφορά της θερμοκρασίας.**

Το Σχήμα 4.2 απεικονίζει διαγραμματικά τη μεταβολή της ειδικής θερμότητας μιας καθαρής ουσίας για μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών



Σχήμα 4.2. Η ειδική θερμότητα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για μια καθαρή ουσία

Η ειδική θερμότητα σχεδιάστηκε σαν συνάρτηση της απόλυτης θερμοκρασίας. Παρατηρείται ότι στους μηδέν βαθμούς απόλυτης θερμοκρασίας η ειδική θερμότητα είναι μηδέν. Καθώς η θερμοκρασία ανέρχεται, η ειδική θερμότητα επίσης αυξάνει μέχρι ένα ορισμένο σημείο στο οποίο συμβαίνει αλλαγή φάσης (ασυνεχής συνάρτηση της θερμοκρασίας στα σημεία που συμβαίνουν αλλαγές φάσεων).

Δεν είναι δυνατό μια εξίσωση ειδικής θερμότητας να ισχύει για μια ουσία από το απόλυτο μηδέν μέχρι οποιαδήποτε επιθυμητή θερμοκρασία. Για αυτό το λόγο επιβάλλεται ο πειραματικός προσδιορισμός της ειδικής θερμότητας μεταξύ των θερμοκρασιών στις οποίες συμβαίνουν αλλαγές φάσεων και η προσαρμογή εξισώσεων στα δεδομένα οι οποίες είναι διαφορετικές για κάθε περιοχή θερμοκρασιών. Πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι η ειδική θερμότητα μιας ουσίας δεν είναι σταθερή με τη θερμοκρασία, αν και μερικές φορές μπορεί να υποθεθεί ότι είναι σταθερή, για να ληφθούν προσεγγιστικά αποτελέσματα. **Για τέλεια μονοατομικά αέρια**, η ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση είναι σταθερή ακόμη και αν η θερμοκρασία μεταβάλλεται (Πίνακας 4.1). **Για τέλεια μείγματα**, οι ειδικές θερμότητες των μεμονωμένων συστατικών μπορούν να υπολογιστούν ξεχωριστά και να θεωρηθεί ότι κάθε συστατικό συμπεριφέρεται σαν να ήταν μόνο του.

Πίνακας 4.1. Ειδικές θερμότητες τελείων αερίων

Τύπος Μορίου	Κατά προσέγγιση ειδική θερμότητα (C_p)	
	Υψηλή Θερμοκρασία	Θερμοκρασία Δωματίου
Μονοατομικό	$(5/2)R$	$(5/2)R$
Πολυατομικό, γραμμικό	$(3n-3/2)R$	$(7/2)R$
Πολυατομικό, μη γραμμικό	$(3n-2)R$	$4R$

n = αριθμός ατόμων ανά μόριο
 R = σταθερά των αερίων

Οι περισσότερες εξισώσεις για τις ειδικές θερμότητες στερεών, υγρών και αερίων είναι εμπειρικές. Η ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση, C_p , εκφράζεται συνήθως σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας υπό μορφή σειράς, με σταθερές a, b, c , κλπ. Για παράδειγμα:

$$C_p = a + bT$$

$$C_p = a + bT + cT^2$$

όπου η θερμοκρασία μπορεί να εκφραστεί σε βαθμούς Κελσίου, βαθμούς Fahrenheit, βαθμούς Rankine ή βαθμούς Kelvin. Αν η C_p εκφραστεί υπό μορφή

$$C_p = a + bT + cT^{1/2}$$

ή άλλες συναρτήσεις όπου υπάρχει διαίρεση με την θερμοκρασία T , τότε χρησιμοποιούνται υποχρεωτικά βαθμοί Kelvin ή βαθμοί Rankine στις εξισώσεις ειδικής θερμότητας, γιατί αν χρησιμοποιούνταν βαθμοί Κελσίου ή Fahrenheit, θα υπήρχε η περίπτωση να εμφανισθεί διαίρεση με το μηδέν.

Δεδομένου ότι αυτές οι εξισώσεις ειδικής θερμότητας ισχύουν μόνο για σχετικά μικρές θερμοκρασιακές περιοχές, είναι δυνατό να έχουμε εξισώσεις διαφόρων μορφών που να παριστάνουν τα πειραματικά δεδομένα της ειδικής θερμότητας σχεδόν με την ίδια ακρίβεια.

Η **σχετική ειδική θερμότητα** είναι ένας όρος ανάλογος με το σχετικό ειδικό βάρος και είναι ο λόγος της ειδικής θερμότητας μιας ουσίας προς την ειδική θερμότητα κάποιας ουσίας αναφοράς. Σνηθισμένη ουσία αναφοράς για στερεά και υγρά είναι το νερό, που η ειδική θερμότητά του είναι 1.0

στους 17°C περίπου. Αφού η ειδική θερμότητα του νερού είναι κατά προσέγγιση μονάδα στο σύστημα CGS και στο Αμερικανικό πρακτικό σύστημα οι αριθμητικές τιμές των σχετικών ειδικών θερμοτήτων και των ειδικών θερμοτήτων είναι περίπου ίδιες.

4.2.1 Υπολογισμός Ειδικών Θερμοτήτων

(α) Στερεά

Μόνο πολύ πρόχειρες, κατά προσέγγιση εκτιμήσεις είναι δυνατές για τις ειδικές θερμότητες των στερεών.

Κανόνας Kopp (1864): η ειδική θερμότητα μιας στερεάς ένωσης είναι κατά προσέγγιση ίση με το άθροισμα των ειδικών θερμοτήτων των μεμονωμένων στοιχείων που την απαρτίζουν.

(β) Υγρά

(β1) Υδατικά διαλύματα. Ένας πρόχειρος κανόνας είναι να χρησιμοποιηθεί η ειδική θερμότητα του νερού. Παράδειγμα, η ειδική θερμότητα ενός διαλύματος 21.6 % NaCl θα λαμβανόταν ίση με 0.784 cal/(g) (°C), ενώ η πειραματική τιμή της στους 25°C είναι 0.806 cal/(g) (°C).

(β2) Υδρογονάνθρακες. Μια εξίσωση για την ειδική θερμότητα υγρών υδρογονοθράκων και προϊόντων πετρελαίου που συνιστάται από τους Fallon και Watson είναι η ακόλουθη:

$$C_p = [(0.355 + 0.128 \times 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{API}) + (0.503 + 0.117 \times 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{API}) \times 10^{-3} t][0.05K + 0.41]$$

όπου $^\circ\text{API} = (141.5)/(\text{σχετικό ειδικό βάρος } (60^\circ\text{F}/60^\circ\text{F})) - 131.5$, και είναι ένα μέτρο του σχετικού ειδικού βάρους

$K =$ Ο συντελεστής χαρακτηρισμού της Universal Oil Products (UOP) που βασίζεται σε έξι συνηθισμένες εργαστηριακές δοκιμές. Αυτός ο συντελεστής δεν αποτελεί ένα θεμελιώδες μέγεθος αλλά είναι εύκολο να προσδιοριστεί πειραματικά. Οι τιμές του K κυμαίνονται από 10.1 έως 13.0.

(β3) Οργανικά υγρά. Μια απλή και αρκετά ακριβής σχέση μεταξύ C_p και μοριακού βάρους είναι η

$$C_p = kM^a$$

όπου M είναι το μοριακό βάρος και τα k και a είναι σταθερές.

(γ) Αέρια και Ατμοί

(γ1) Ατμοί πετρελαίου. Η ειδική θερμότητα των ατμών πετρελαίου μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$C_p = \frac{(4.0 - s)(T + 670)}{6450}$$

όπου η C_p είναι σε Btu/(lb) (°F), η T σε °F, και s είναι το σχετικό ειδικό βάρος στους 60 °F/60 °F, με αέρα σαν αέριο αναφοράς.

4.3 Υπολογισμός μεταβολών ενθαλπίας χωρίς αλλαγή φάσης

Αν χρησιμοποιηθούν ειδικές θερμότητες για τον υπολογισμό μεταβολών ενθαλπίας σύμφωνα με την εξίσωση (4.7), είναι φανερό ότι η ΔH αντιπροσωπεύει την επιφάνεια κάτω από την καμπύλη του Σχήματος 4.5:

$$\int_{H_1}^{H_2} d\bar{H} = \Delta\bar{H} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

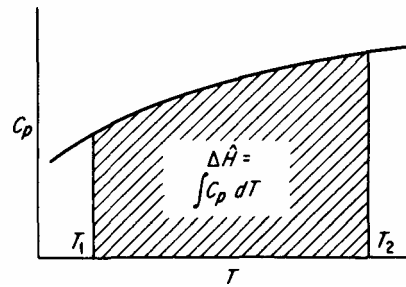
Αν η ειδική θερμότητα εκφράζεται σαν:

$$C_p = a + bT + cT^2$$

τότε

$$\Delta\bar{H} = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) \quad (4.8)$$

Η ολοκλήρωση είναι εξίσου εύκολη και για άλλες μορφές της συνάρτησης της ειδικής θερμότητας.



Σχήμα 4.5. Υπολογισμός της μεταβολής της ενθαλπίας

Είναι επίσης δυνατό να οριστεί μια μέση ειδική θερμότητα που, αν είναι γνωστή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ένα γρήγορο και εύκολο υπολογισμό της μεταβολής της ενθαλπίας. Η μέση ειδική θερμότητα C_{pm} ορίζεται ως ο λόγος της μεταβολής της ενθαλπίας προς τη διαφορά θερμοκρασιών για αυτή τη μεταβολή, δηλαδή

$$C_{pm} = \frac{\bar{H}_2 - \bar{H}_1}{T_2 - T_1} \tag{4.9}$$

Τότε, γνωρίζοντας την C_{pm} είναι δυνατό να υπολογιστεί μια μεταβολή ενθαλπίας, από τη σχέση

$$\Delta \bar{H} = C_{pm} \Delta T = C_{pm}(T_2 - T_1) \tag{4.10}$$

Αν η ειδική θερμότητα εκφράζεται από τη σχέση

$$C_p = a + bT + cT^2$$

τότε η C_{pm} είναι

$$\begin{aligned} C_{pm} &= \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p dT}{\int_{T_1}^{T_2} dT} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT}{(T_2 - T_1)} = \\ &= \frac{a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3)}{(T_2 - T_1)} \end{aligned}$$

Οι εκφράσεις για την C_{pm} μπορούν να απλοποιηθούν αν σαν θερμοκρασία αναφοράς (T_{ref}) εκλεγούν οι 0°C ή 0°F.

Παράδειγμα 4.3-1

Υπολογίστε τη μεταβολή της ενθαλπίας για 1 kg mole αζώτου (N₂) που θερμαίνεται υπό σταθερή πίεση (1 atm) από τους 18 °C στους 1100 °C.

Λύση:

Η ειδική θερμότητα του N₂ σε διάφορες θερμοκρασίες δίνεται στον Πίνακα 4.3. Συνθήκες αναφοράς 0 °C:

$$C_{pm} = 7.551 \text{ kcal/(kg mole) (}^\circ\text{C)} \text{ στους } 1100 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$C_{pm} = 6.960 \text{ kcal/(kg mole) (}^\circ\text{C)} \text{ στους } 18 \text{ }^\circ\text{C}$$

Βάση: 1 kg mole N₂

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_{1100-18} &= \Delta \bar{H}_{1100} - \Delta \bar{H}_{18} = \\ &7.551 \times (1100-0^\circ\text{C}) - 6.960 (18-0^\circ\text{C}) = 8181 \text{ kcal/kg mole} \end{aligned}$$

Αν οι συνθήκες αναφοράς δεν είναι 0°C, 0 °F κλπ., τότε θα ίσχυε:

$$\Delta \bar{H}_{1100-18} = \Delta \bar{H}_{1100} - \Delta \bar{H}_{18} = C_{pm,1100}(T_{1100} - T_{ref}) - C_{pm,18}(T_{18} - T_{ref})$$

Παράδειγμα 4.3-2

Τα στερεά απόβλητα μπορούν να μετατραπούν σε ακίνδυνα για το περιβάλλον αέρια σε κλιβάνους αποτέφρωσης. Τα θερμά αέρια καύσης όμως πρέπει να ψυχθούν ή να αραιωθούν με αέρα. Μια μελέτη οικονομικής σκοπιμότητας έδειξε ότι η καύση στερεών αστικών αποβλήτων έδωσε αέριο με την παρακάτω σύσταση (επί ξηράς βάσεως)

CO ₂	9.2
CO	1.5

O ₂	7.3
N ₂	82.0

Ποια είναι η διαφορά ενθαλπίας για αυτό το αέριο μεταξύ της κορυφής και της βάσης μιας καπνοδόχου, αν η θερμοκρασία στη βάση είναι 290 °C και στην κορυφή 90 °C; Αγνοείστε τον υδρατμό στο αέριο. Επειδή πρόκειται για ιδανικά αέρια, οι ενεργειακές μεταβολές από την ανάμιξη των αερίων συστατικών μπορούν να αγνοηθούν.

Λύση:

Οι εξισώσεις της ειδικής θερμότητας είναι (T σε 0 °C και C_p = kcal/(kg mole) (°C))

N ₂	:	C _p = 6.919 + 1.365 x 10 ⁻³ T - 2.271 x 10 ⁻⁷ T ²
O ₂	:	C _p = 7.129 + 1.407 x 10 ⁻³ T - 1.791 x 10 ⁻⁷ T ²
CO	:	C _p = 6.890 + 1.436 x 10 ⁻³ T - 2.387 x 10 ⁻⁷ T ²
CO ₂	:	C _p = 8.896 + 8.240 x 10 ⁻³ T - 34.05 x 10 ⁻⁷ T ²

Βάση : 1 kg mole αερίου

Πολλαπλασιάζοντας αυτές τις εξισώσεις με το αντίστοιχο ποσοστό κατά mole κάθε συστατικού και προσθέτοντάς τες μειώνεται ο χρόνος υπολογισμού.

N ₂	:	0.82 (6.919 + 1.365 x 10 ⁻³ T - 2.271 x 10 ⁻⁷ T ²)
O ₂	:	0.073 (7.129 + 1.407 x 10 ⁻³ T - 1.791 x 10 ⁻⁷ T ²)
CO	:	0.015 (6.890 + 1.436 x 10 ⁻³ T - 2.387 x 10 ⁻⁷ T ²)
CO ₂	:	0.092 (8.896 + 8.240 x 10 ⁻³ T - 34.05 x 10 ⁻⁷ T ²)
C _{p, ολικό}	=	7.1158 + 2.0016 x 10 ⁻³ T - 5.1614 x 10 ⁻⁷ T ²

$$\Delta \bar{H} = \int_{290}^{90} C_p dT = -1495 \text{ kcal/kg mole αερίου.}$$

Η απλούστερη και ταχύτερη μέθοδος υπολογισμού είναι η χρησιμοποίηση δεδομένων ενθαλπίας από πίνακες που υπάρχουν στη βιβλιογραφία. Φυσικά, αν δεν υπάρχουν δεδομένα για την ενθαλπία, θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν οι ειδικές θερμότητες ή οι μέσες ειδικές θερμότητες.

Παράδειγμα 4.3-3

Επαναλάβετε το Παράδειγμα 4.4-1 χρησιμοποιώντας τούς πίνακες ενθαλπίας.

Για την ίδια μεταβολή όπως στο Παράδειγμα 4.4-1 ο Πίνακας 4.4 δίνει τις παρακάτω τιμές:

$$\text{Στους } 1100 \text{ }^\circ\text{C} \text{ ή } 1373 \text{ }^\circ\text{K:} \quad \Delta \bar{H}_{1100} = 8297 \text{ kcal/kg mole} \quad (T_{ref} = 0^\circ\text{C})$$

$$\text{Στους } 18 \text{ }^\circ\text{C} \text{ ή } 291 \text{ }^\circ\text{K:} \quad \Delta \bar{H}_{18} = 125.3 \text{ kcal/kg mole} \quad (T_{ref} = 0^\circ\text{C})$$

$$\text{Επομένως: } \Delta \bar{H}_{1100-18} = \Delta \bar{H}_{1100} - \Delta \bar{H}_{18} = 8297 - 125.3 = 8172 \text{ kcal/kg mole}$$

4.4. Μεταβολές ενθαλπίας για αλλαγές φάσεων

Η ειδική θερμότητα είναι ασυνεχής συνάρτηση της θερμοκρασίας στα σημεία που συμβαίνουν αλλαγές φάσεων. Η μεταβολή ενθαλπίας που παρατηρείται στις αλλαγές φάσεων ονομάζεται λανθάνουσα θερμότητα (ή λανθάνουσα ενθαλπία), με την έννοια ότι η ουσία (για παράδειγμα νερό) μπορεί να απορροφήσει ένα μεγάλο ποσό θερμότητας χωρίς να παρατηρηθεί αύξηση της θερμοκρασίας.

Θερμότητα τήξης, η μεταβολή ενθαλπίας κατά τη μετατροπή ενός στερεού σε υγρό (για το νερό είναι 80 cal/g, δηλ. ο πάγος στους 0 °C μπορεί να απορροφήσει ποσό ενέργειας 80 cal/g χωρίς να υποστεί ανύψωση θερμοκρασίας ή μεταβολή πίεσης).

Θερμότητα εξάτμισης, η μεταβολή ενθαλπίας για την αλλαγή από υγρή σε αέρια φάση,

Θερμότητα εξάχνωσης, η μεταβολή ενθαλπίας για την μετατροπή από στερεά σε αέρια φάση,

Θερμότητα συμπύκνωσης, η μεταβολή ενθαλπίας για την αλλαγή φάσης από αέριο σε υγρό,

Αν δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα για τις λανθάνουσες θερμότητες, υπάρχουν οι παρακάτω προσεγγιστικές μέθοδοι που δίνουν μια εκτίμηση των λανθάνουσών θερμοτήτων:

(α) Θερμότητα τήξης

Η θερμότητα τήξης για πολλά στοιχεία και ενώσεις μπορεί να εκφραστεί σαν:

$$\frac{\Delta \bar{H}_f}{T_f} = \text{σταθερά} = \begin{cases} 2-3 \text{ για στοιχεία} \\ 5-7 \text{ για ανόργανες ενώσεις} \\ 9-11 \text{ για οργανικές ενώσεις} \end{cases} \quad (4.11)$$

όπου $\Delta \bar{H}_f$ είναι η μοριακή θερμότητα τήξης σε cal/g mole
 T_f η θερμοκρασία τήξης σε °K

(β) Θερμότητα εξάτμισης

(β1) Εξίσωση Kistyakowsky

Ο Kistyakowsky πρότεινε μια εξίσωση για μη πολικά υγρά που δίνει αρκετά ακριβείς τιμές για τις μοριακές θερμότητες εξάτμισης αυτών των υγρών:

$$\frac{\Delta \bar{H}_{ub}}{T_b} = 8.75 + 4.517 \log_{10} T_b$$

όπου $\Delta \bar{H}_{ub}$ = μοριακή θερμότητα εξάτμισης στην θερμοκρασία T_b , σε cal/g mole
 T_b = κανονικό σημείο βρασμού, °K

(β2) Εξίσωση Clausius – Clapeyron

Η εξίσωση Clapeyron είναι μια ακριβής θερμοδυναμική σχέση ανάμεσα στην κλίση της καμπύλης της τάσης ατμών και στη μοριακή θερμότητα εξάτμισης, καθώς και τις άλλες μεταβλητές που αναφέρονται παρακάτω:

$$\frac{dp^*}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_v}{T(\bar{V}_g - \bar{V}_l)}$$

όπου p^* = τάση ατμών
 T = απόλυτη θερμοκρασία, °K

$\Delta \bar{H}_v$ = μοριακή θερμότητα εξάτμισης στην θερμοκρασία T

\bar{V}_i = μοριακός όγκος αερίου ή υγρού όπως υποδηλώνεται από τους δείκτες g και l.

Οποιοδήποτε σύστημα μονάδων μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Αν υποθέσουμε ότι:

- (1) Το \bar{V}_l , είναι αμελητέο σε σύγκριση με το \bar{V}_g ,
- (2) Ο νόμος των τελείων αερίων ισχύει για τον ατμό:

$$\bar{V}_g = RT/p^*$$

οπότε προκύπτει:

$$\frac{dp^*}{p^*} = \frac{\Delta \bar{H}_v dT}{RT^2}$$

η οποία αν ξαναγραφεί δίνει:

$$\frac{d \ln p^*}{d(1/T)} = 2.303 \frac{d \log_{10} p^*}{d(1/T)} = -\frac{\Delta \bar{H}_v}{R}$$

Από ένα διάγραμμα $\log_{10} p^*$ ως προς $1/T$ προσδιορίζεται η κλίση, ίση με $-\frac{\Delta \bar{H}_v}{2.303R}$.

(3) Αν η $\Delta \bar{H}_v$ είναι σταθερή στην περιοχή θερμοκρασιών που μας ενδιαφέρει, η ολοκλήρωση της τελευταίας εξίσωσης δίνει ένα αόριστο ολοκλήρωμα

$$\log_{10} p^* = -\frac{\Delta \bar{H}_v}{2.303RT} + B$$

ή ένα ορισμένο ολοκλήρωμα

$$\log_{10} \frac{p_1^*}{p_2^*} = -\frac{\Delta \bar{H}_v}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Κάθε μια από αυτές τις εξισώσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί γραφικά ή αναλυτικά, σε μια στενή θερμοκρασιακή περιοχή, για τον υπολογισμό της ΔH_u .

4.5. Ο 1^{ος} θερμοδυναμικός νόμος – Γενικό ισοζύγιο ενέργειας

Ο 1^{ος} νόμος της θερμοδυναμικής ασχολείται με τις μεταβολές ενέργειας μέσα σε ένα σύστημα. Η προσθήκη ή απελευθέρωση ενέργειας από το σύστημα είναι ένας από τους πολλούς τρόπους ανταλλαγής ενέργειας. Όταν ένα υγρό μεταπίπτει σε στερεή κατάσταση απελευθερώνεται θερμότητα, ενώ για την μετατροπή ενός υγρού σε αέριο απαιτείται η λήψη θερμότητας. Οι μεταβολές ενέργειας μπορεί να συνοδεύονται ή όχι από μεταβολές της μάζας του συστήματος. Επειδή δεν υπάρχει η δυνατότητα άμεσης μέτρησης της ενέργειας, οι μεταβολές ενέργειας μετρούνται με βάση τις μεταβολές των ιδιοτήτων του συστήματος χρησιμοποιώντας εξισώσεις όπως η 4.1 και 4.2. Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος αποτελεί το μέσο για τον υπολογισμό των μεταβολών ενέργειας και για την ανάπτυξη σχέσεων μεταξύ των μεταβολών ενέργειας και των ιδιοτήτων ενός συστήματος .

Η απλούστερη διατύπωση του πρώτου θερμοδυναμικού νόμου είναι ότι **η ενέργεια διατηρείται**. Η μαθηματική του διατύπωση για οποιοδήποτε σύστημα μπορεί να είναι:

$$\text{Εισροή ενέργειας} = \text{Εκροή ενέργειας} + \text{Συσσωρευση ενέργειας} \quad (4.12)$$

Η πιο πάνω σχέση αποτελεί το γενικευμένο ισοζύγιο ενέργειας ενός συστήματος. Το ισοζύγιο αυτό μπορεί να γίνει είτε μικροσκοπικά (για κάποιο στοιχειώδη όγκο) ή μακροσκοπικά. Λαμβάνοντας υπόψη ότι μπορεί να υπάρχει παραγωγή ή και κατανάλωση ενέργειας μέσα σε ένα σύστημα τότε με βάση την εξίσωση 4.12 μπορεί να γίνει το μακροσκοπικό ισοζύγιο ενέργειας (όμοιο με το μακροσκοπικό ισοζύγιο μάζας, εξίσωσης 3.1):

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{συσσώ-} \\ \text{ρευση} \\ \text{στο} \\ \text{σύστημα} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{είσοδος δια} \\ \text{μέσου των} \\ \text{ορίων του} \\ \text{συστήματος} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{έξοδος δια} \\ \text{μέσου των} \\ \text{ορίων του} \\ \text{συστήματος} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{παραγωγή} \\ \text{μέσα} \\ \text{στο} \\ \text{σύστημα} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{κατανάλωση} \\ \text{μέσα} \\ \text{στο} \\ \text{σύστημα} \end{array} \right\} \quad (4.13)$$

Η συνολική ενέργεια ενός συστήματος E είναι μια εκτατική ιδιότητα του συστήματος. Αν η μάζα του είναι m τότε η ολική ενέργεια δίδεται από τον τύπο:

$$\mathbf{E} = \mathbf{U} + \mathbf{K} + \mathbf{P} \quad (4.14)$$

όπου U είναι η εσωτερική ενέργεια, K και P η κινητική και η δυναμική ενέργεια.

Ας θεωρηθεί ένα γενικό σύστημα στο οποίο εισέρχεται μάζα m_1 μιας ουσίας την χρονική στιγμή t_1 και εξέρχεται μάζα m_2 την χρονική στιγμή t_2 . Τότε η μαθηματική έκφραση της εξίσωσης 4.13 γίνεται:

$$m_{t_2} \left(\bar{U} + \bar{K} + \bar{P} \right)_{t_2} - m_{t_1} \left(\bar{U} + \bar{K} + \bar{P} \right)_{t_1} = \left(\bar{U}_1 + \bar{K}_1 + \bar{P}_1 \right) m_1 - \left(\bar{U}_2 + \bar{K}_2 + \bar{P}_2 \right) m_2 + Q - W + p_1 V_1 m_1 - p_2 V_2 m_2 \quad (4.15)$$

ή απλούστερα

$$\Delta E = E_{t_2} - E_{t_1} = -\Delta \left[\left(\bar{H} + \bar{K} + \bar{P} \right) m \right] + Q - W \quad (4.16)$$

όπου Δ το σύμβολο διαφοράς (έξοδος μείον είσοδος, εκροή μείον εισροή, ή τελικός χρόνος μείον αρχικός χρόνος)

- H η ενθαλπία
 Q η θερμότητα την οποία απορροφά το σύστημα από το περιβάλλον (είναι θετικό όταν η θερμότητα εισέρχεται στο σύστημα)
 W Μηχανικό έργο που παράγεται από το σύστημα (είναι θετικό όταν το έργο παράγεται ή αποδίδεται από το σύστημα στο περιβάλλον)

4.6. Θερμοτονισμός αντίδρασης

Θερμοτονισμός αντίδρασης, είναι η μεταβολή ενέργειας που παρατηρείται άμεσα σαν αποτέλεσμα μιας αντίδρασης ονομάζεται, ΔH_{rxn} . Ο θερμοτονισμός της αντίδρασης είναι η ενέργεια που εκλύεται ή απορροφάται εξαιτίας της αντίδρασης και η οποία μπορεί να εμφανισθεί σαν θερμότητα σε ορισμένα πειράματα ή και σαν εσωτερική ενέργεια ή άλλη μορφή ενέργειας. Η ενέργεια που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης προέρχεται από τη λύση ή το σχηματισμό δεσμών μεταξύ των ατόμων των αντιδρώντων μορίων. Σε μια εξώθερμη αντίδραση, η ενέργεια δεσμών των προϊόντων της αντίδρασης είναι μικρότερη από εκείνη των αντιδρώντων, με αποτέλεσμα να υπάρχει πλεόνασμα ενέργειας που απελευθερώνεται.

Για να υπολογισθούν οι δυνατές μεταβολές ενέργειας που προκαλούνται από μια αντίδραση, περιλαμβάνονται στο ισοζύγιο ενέργειας εκτός από την ενθαλπία κάθε συστατικού και ένα επιπλέον μέγεθος που ονομάζεται πρότυπη θερμότητα (στην πραγματικότητα πρότυπη ενθαλπία)

σχηματισμού, $\Delta \bar{H}_f^o$.

Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού μιας ένωσης είναι η ενέργεια που εκλύεται ή απορροφάται από ένα σύστημα για τον σχηματισμό ενός mole της ένωσης στη θερμοκρασία αναφοράς (25°C) και σε πίεση 1 atm από τα καθαρά στοιχεία που την συνθέτουν τα οποία βρίσκονται στην πιο σταθερή τους μορφή στις ίδιες συνθήκες.

Για μια απλή ουσία A υπό σταθερή πίεση και χωρίς αλλαγή φάσεων λαμβάνεται:

$$\Delta \bar{H}_A = \Delta \bar{H}_{fA}^o + \int_{T_{ref}}^T C_{pA} dT \quad (4.17)$$

Για μείγματα περισσοτέρων του ενός συστατικού, με αμελητέα ενεργειακή μεταβολή κατά την ανάμειξη

$$\Delta H_{μείγμα} = \sum_{i=1}^s n_i \Delta \bar{H}_{fi}^o + \sum_{i=1}^s \int_{T_{ref}}^T n_i C_{pi} dT \quad (4.18)$$

όπου i παριστάνει κάθε συστατικό του μείγματος, n_i είναι ο αριθμός των mole του συστατικού i και s είναι ο συνολικός αριθμός των συστατικών.

Αν ένα μείγμα διέρχεται μέσα από ένα σύστημα χωρίς να λάβει χώρα αντίδραση, τα συστατικά στην είσοδο και στην έξοδο θα είναι τα ίδια. Τότε, η μεταβολή της ενθαλπίας τόσο για τους όρους που σχετίζονται με τη ροή όσο και για τους όρους συσσώρευσης στην εξίσωση 4.16 δεν θα αλλάξει γιατί οι όροι που αντιστοιχούν στην παραγωγή ή κατανάλωση ενέργειας (στην προκειμένη περίπτωση λόγω αντίδρασης) είναι μηδέν. Για ένα μείγμα δύο συστατικών ισχύει:

$$\text{Ενθαλπία εισόδου:} \quad \Delta H_{εισ.} = n_1 \Delta \bar{H}_{f1}^o + n_2 \Delta \bar{H}_{f2}^o + \int_{T_{ref}}^{T_{εισ.}} (n_1 C_{p1} + n_2 C_{p2}) dT$$

$$\text{Ενθαλπία εξόδου:} \quad \Delta H_{εξόδ.} = n_1 \Delta \bar{H}_{f1}^o + n_2 \Delta \bar{H}_{f2}^o + \int_{T_{ref}}^{T_{εξόδ.}} (n_1 C_{p1} + n_2 C_{p2}) dT$$

Επομένως, η διαφορά $\Delta H_{εξόδ.} - \Delta H_{εισ.}$ περιλαμβάνει μόνον τους όρους της «αισθητής θερμότητας». Ως αισθητή θερμότητα ορίζεται η διαφορά ενθαλπίας (συνήθως για αέρια) μεταξύ κάποιας θερμοκρασίας αναφοράς και της θερμοκρασίας του υπό εξέταση υλικού αποκλείοντας οποιοσδήποτε μεταβολές ενθαλπίας για αλλαγή φάσεων (λανθάνουσες θερμότητες).

Στην περίπτωση εκείνη που υπεισέρχεται χημική αντίδραση, τα συστατικά της εισόδου και της εξόδου θα διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, ενώ οι όροι που περιλαμβάνουν θερμότητα σχηματισμού δεν θα απαλειφθούν. Για παράδειγμα έστω ότι τα συστατικά 1 και 2 εισέρχονται σε ένα σύστημα και αντιδρώντας δίδουν τα συστατικά 3 και 4 τα οποία και εξέρχονται. Τότε ισχύει:

$$\Delta H_{εξόδ.} - \Delta H_{είσ.} = \left(n_3 \Delta \bar{H}_{f3}^o + n_4 \Delta \bar{H}_{f4}^o \right) - \left(n_1 \Delta \bar{H}_{f1}^o + n_2 \Delta \bar{H}_{f2}^o \right) + \int_{T_{ref}}^{T_{εξόδ.}} (n_3 C_{p3} + n_4 C_{p4}) dT - \int_{T_{ref}}^{T_{είσ.}} (n_1 C_{p1} + n_2 C_{p2}) dT \quad (4.19)$$

Χρησιμοποιώντας την τελευταία εξίσωση και ειδικές διατάξεις (θερμιδόμετρα συνεχούς ροής ή κλειστό θερμιδόμετρο-οβίδα) υπολογίζονται οι πρότυπες θερμότητες (ενθαλπίες) σχηματισμού. Για μέτρηση σε συσκευή συνεχούς ροής, χωρίς έργο, της οποίας η θερμοκρασία κρατείται σταθερή ίση προς τη θερμοκρασία αναφοράς, το δεξιό τμήμα της εξίσωσης 4.19 (αισθητές θερμότητες) είναι ίσο με μηδέν, ενώ η συσσώρευση ενέργειας είναι επίσης μηδενική, με αποτέλεσμα η εξίσωση 4.16 να γίνεται:

$$Q = \Delta \left[\bar{H} m \right] = \Delta H_{rxn}$$

$$\text{και} \quad \Delta \bar{H}_{rxn}^o = \left(\sum_{\text{προϊόντων}} n_i \Delta \bar{H}_{fi}^o - \sum_{\text{αντιδρώντων}} n_i \Delta \bar{H}_{fi}^o \right) \quad (4.20)$$

Η πρότυπη ενθαλία σχηματισμού αναφέρεται σε μια συγκεκριμένη αντίδραση σχηματισμού. Η εξίσωση της αντίδρασης δεν παριστάνει απαραίτητα μια πραγματική αντίδραση που θα συνέβαινε σε σταθερή θερμοκρασία, αλλά μπορεί να είναι μια υποθετική διεργασία για τον σχηματισμό ενός mole μιας ένωσης από τα στοιχεία που την αποτελούν. Αν αυθαίρετα ορισθεί ότι η ενθαλία σχηματισμού κάθε στοιχείου στην πρότυπη κατάσταση έχει μηδενική τιμή, τότε είναι δυνατόν να εκφραστούν οι θερμότητες σχηματισμού των ενώσεων στους 25°C και 1 atm.

Οι πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού των ενώσεων είναι ταξινομημένες σε πίνακες ή μπορούν να προσδιορισθούν με τον τρόπο που αναφέρθηκε παραπάνω πειραματικά. Από τις τιμές αυτές μπορεί να υπολογιστεί ο πρότυπος θερμοτονισμός κάθε δυνατής αντίδρασης, χρησιμοποιώντας την εξίσωση 4.20, επειδή η πρότυπη ενθαλία σχηματισμού είναι μια καταστατική (σημειακή) ιδιότητα.

Στους θερμοχημικούς υπολογισμούς χρησιμοποιούνται ορισμένες συμβάσεις και σύμβολα που θα πρέπει να ακολουθούνται για να αποφεύγονται λάθη. Αυτές οι συμβάσεις συνοψίζονται στα εξής:

- Τα αντιδρώντα γράφονται στο αριστερό σκέλος της εξίσωσης και τα προϊόντα στο δεξιό.
- Πρέπει να καθορίζονται οι συνθήκες, δηλαδή οι φάση, η θερμοκρασία και οι πίεση εκτός αν οι δύο τελευταίες είναι οι πρότυπες συνθήκες.
- Οι θερμοτονισμοί των αντιδράσεων, οι μεταβολές ενθαλπίας και όλα τα συστατικά υποτίθενται ότι βρίσκονται στις πρότυπες συνθήκες, εκτός αν καθορίζεται διαφορετικά. Σε αυτές τις συνθήκες (πρότυπες) ο θερμοτονισμός της αντίδρασης ονομάζεται πρότυπος θερμοτονισμός (ή πρότυπη θερμότητα) της αντίδρασης και συμβολίζεται με τον εκθετικό δείκτη (°).
- Αν δεν καθορίζονται τα ποσά των αντιδρώντων υλικών, θεωρείται ότι τα αντιδρώντα βρίσκονται στη στοιχειομετρική αναλογία που δίνεται από τη χημική εξίσωση.

Τα δεδομένα για τον υπολογισμό των προτύπων θερμοτονισμών αντιδράσεων έχουν ταξινομηθεί σε πίνακες με δύο διαφορετικές αλλά ουσιαστικές ισοδύναμες μορφές:

- Πρότυπες θερμότητες ή ενθαλπίες σχηματισμού
- Πρότυπες θερμότητες ή ενθαλπίες καύσης

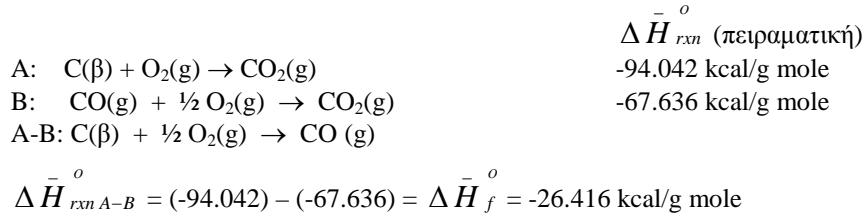
Παράδειγμα 4.6-1

Να προσδιορισθεί η πρότυπη ενθαλία σχηματισμού του CO, εάν είναι γνωστός ο πρότυπος θερμοτονισμός των αντιδράσεων καύσεων του C και του CO προς CO₂.

Λύση

Βάση 1 g mole CO

Αντιδράσεις:



Παράδειγμα 4.6-2

Υπολογίστε το $\Delta \bar{H}_{rxn}^{\circ}$ της παρακάτω αντίδρασης για 5 mole NH_3 :
 $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Λύση:

Βάση: 4 g mole NH_3

Από πίνακες λαμβάνεται ότι:

Ένωση	$\Delta \bar{H}_f^{\circ}$ (kcal/g mole)
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-57.80
$\text{NO}(\text{g})$	+21.60
$\text{NH}_3(\text{g})$	-11.04
$\text{O}_2(\text{g})$	0

Σύμφωνα με την εξίσωση 4.20 ισχύει:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_{rxn}^{\circ} & = \left(\sum_{\text{προϊόντων}} n_i \Delta \bar{H}_{fi}^{\circ} - \sum_{\text{αντιδρώντων}} n_i \Delta \bar{H}_{fi}^{\circ} \right) = [4(21.60) + 6(-57.80)] - [5(0) + 4(-11.04)] / 4 = \\ & = -54.0 \text{ kcal/g mole } \text{NH}_3. \end{aligned}$$

Αρα για τα 5 g mole NH_3 ισχύει:

$$\Delta \bar{H}_{rxn}^{\circ} = (-54)(5) = -270 \text{ kcal}$$

Παράδειγμα 4.6-3

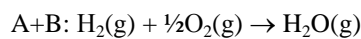
Αν η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ είναι $-68.317 \text{ kcal/g mole}$ και η θερμότητα εξάτμισης είναι $+10.519 \text{ kcal/g mole}$ στους 25°C και 1 atm , ποιά είναι η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού για το $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$;

Λύση:

Βάση: 1 g mole H_2O

Ισχύει για την αντίδραση A:

$$\Delta \bar{H}_{rxn}^{\circ} = \left(\sum_{\text{προϊόντων}} n_i \Delta \bar{H}_{fi}^{\circ} - \sum_{\text{αντιδρώντων}} n_i \Delta \bar{H}_{fi}^{\circ} \right) = -68.317 \text{ kcal/g mole}$$



οπότε $\Delta \bar{H}_f^{\circ} \text{ H}_2\text{O} = \Delta \bar{H}_{rxn}^{\circ} + \Delta \bar{H}_{vap}^{\circ} = -57.798 \text{ kcal/g mole}$

4.7. Πρότυπη θερμότητα καύσης

Οι πρότυπες θερμότητες καύσης αποτελούν ένα δεύτερο τρόπο έκφρασης θερμοχημικών δεδομένων που είναι χρήσιμα για θερμοχημικούς υπολογισμούς. Για τις πρότυπες θερμότητες καύσεις δεν χρησιμοποιούνται οι ίδιες συμβάσεις με τις πρότυπες ενthalπίες σχηματισμού. Πιο συγκεκριμένα οι συμβάσεις που χρησιμοποιούνται για τις πρότυπες θερμότητες καύσεις είναι:

- α) Η ένωση οξειδώνεται με το O_2 ή κάποια άλλη ουσία και δίνει προϊόντα $CO_2(g)$, $H_2O(l)$, κλπ.
- β) Οι συνθήκες αναφοράς εξακολουθούν να είναι $25^\circ C$ και 1 atm .
- γ) Ορίζονται μηδενικές τιμές της $\Delta \bar{H}_c^o$ για ορισμένα προϊόντα οξείδωσης όπως για παράδειγμα $CO_2(g)$, $H_2O(l)$, κλπ.
- δ) Αν υπάρχουν άλλες ουσίες που οξειδώνονται όπως S ή N_2 ή αν υπάρχει Cl_2 , είναι ανάγκη να ορίζονται προσεκτικά οι καταστάσεις των προϊόντων και να είναι οι ίδιες με τις τελικές συνθήκες που ορίζουν την πρότυπη κατάσταση στους πίνακες δεδομένων.

Η πρότυπη θερμότητα καύσης δεν μπορεί να είναι ποτέ θετική και είναι πάντοτε αρνητική. Θετική τιμή θα σήμαινε ότι η ουσία δεν καίγεται ούτε οξειδώνεται.

Για καύσιμα όπως το κάρβουνα ή το πετρέλαιο, η πρότυπη θερμότητα καύσης ονομάζεται θερμαντική δύναμη του καυσίμου. Η θερμαντική δύναμη προσδιορίζεται πειραματικά με καύση μιας ποσότητας του καυσίμου σε μια θερμιδομετρική οβίδα. Επειδή κατά τη διεργασία μέτρησης το νερό που προκύπτει από την καύση υγροποιείται, ενώ σε διεργασία καύσης π.χ. σε έναν λέβητα παραμένει υπό τη μορφή του υδρατμού και απάγεται με τα καυσαέρια, προέκυψε η ανάγκη υιοθέτησης δύο θερμαντικές δυνάμεις καυσίμων:

- α) την ανώτερη θερμαντική δύναμη (ΑΘΔ) όπου όλο το παραγόμενο νερό συμπυκνώνεται στην υγρή κατάσταση και
- β) την κατώτερη θερμαντική δύναμη (ΚΘΔ) όπου όλο το παραγόμενο νερό παραμένει στην αέρια κατάσταση.

Η τιμή που προσδιορίζεται στο θερμιδόμετρο είναι η ανώτερη θερμαντική δύναμη του καυσίμου και είναι αυτή που συνήθως αναφέρεται στις αναλύσεις καυσίμων.

Η θερμαντική δύναμη των ανθράκων μπορεί να υπολογισθεί με σφάλμα μικρότερο του 3% από την εξίσωση Dulong:

$$A\Theta\Delta = 8100 C + 34460 (H - O/8) + 2250 S \quad (\text{kcal/kg})$$

όπου C, S, H και O τα ολικά ποσοστά του C, S, H και O.