

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Η δυναμική εξίσωση είναι μια σημαντική εξίσωση αλλά δεν περιγράφει τα ρευστά ικανοποιητικά σε μεγάλο εύρος τιμών θερμοκρασίας και πίεσης. Είναι εμφανές ότι χρειάζεται μία εξίσωση πιο γενική και πιο εύχρηστη, που να μπορεί να εφαρμοστεί και στα υγρά και στα αέρια, αλλά που να μην είναι πολύπλοκη και δαπανηρή υπολογιστικά.

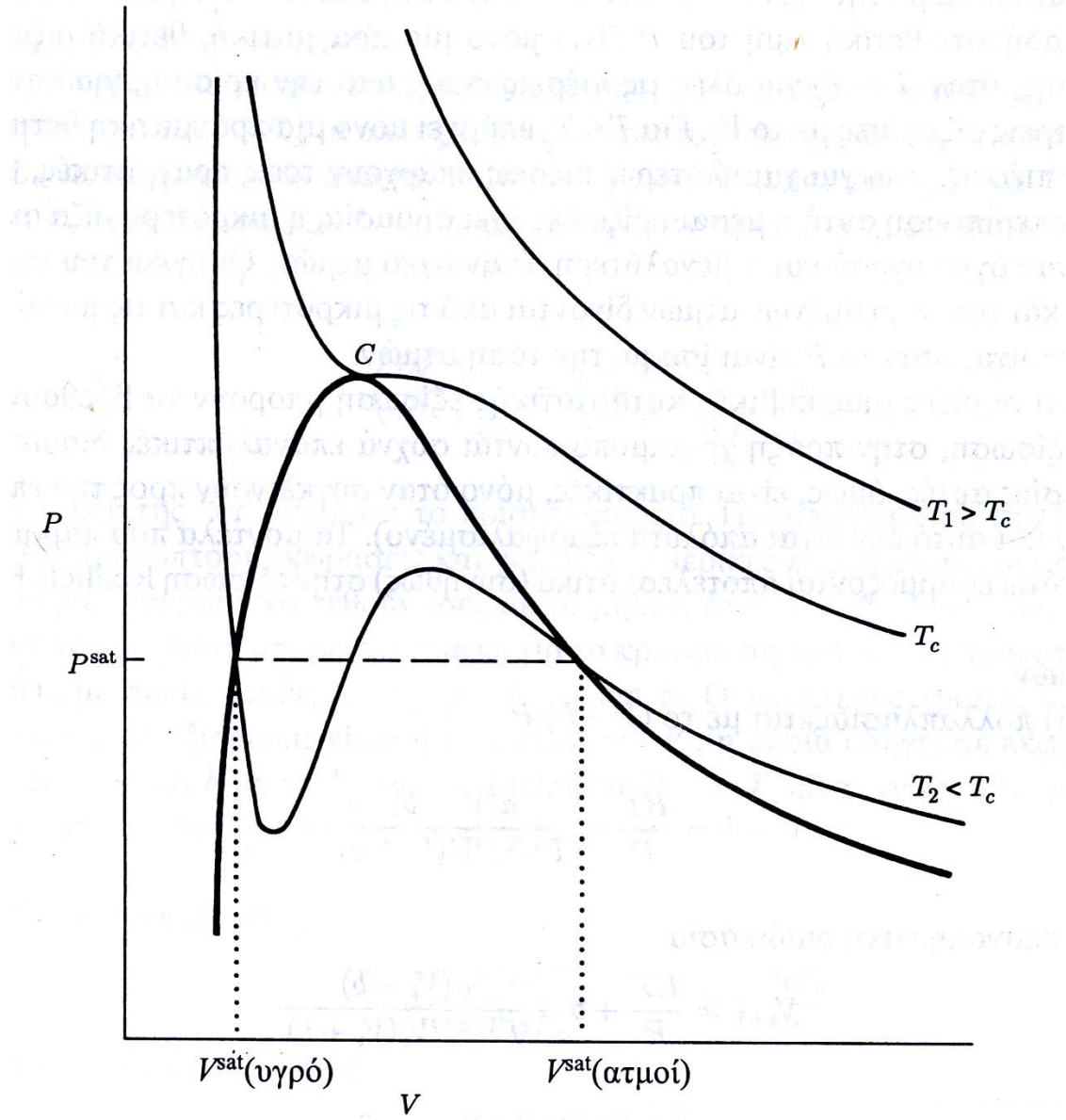
Γενικά τέτοιες εξισώσεις είναι οι κυβικές πολυωνυμικές εξισώσεις ως προς τον όγκο. Η πρώτη τέτοια εξίσωση που εισήχθη προτάθηκε από τον J. D. Van der Waals το 1873:

$$P=RT/(V-b)-(a/V^2)$$

Όπου τα a, b είναι θετικές σταθερές τα οποία αν μηδενιστούν η εξίσωση μετατρέπεται στην καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου.

Αν τα a, b είναι γνωστά τότε η πίεση μπορεί να υπολογιστεί ως συνάρτηση του όγκου για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας. Τέτοιες ισόθερμες παρουσιάζονται στο διάγραμμα PV που ακολουθεί.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ



ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Η σημαντική παρατήρηση που μπορεί να κάνει κάποιος είναι για την ισόθερμη με θερμοκρασία κάτω από αυτή του κρίσιμου σημείου. Η εξίσωση van der Waals προβλέπει ότι η ισόθερμη τέμνει τη γραμμή του κορεσμένου υγρού, περνά από ένα ελάχιστο και εν συνεχεία από ένα μέγιστο πριν περάσει από τη γραμμή του κορεσμένου ατμού στην περιοχή των ατμών. Οι πειραματικές ισόθερμες όμως δεν εμφανίζουν τέτοια συμπεριφορά αλλά περιλαμβάνουν ένα οριζόντιο τμήμα μέσα στην περιοχή των δύο φάσεων όπου συνυπάρχουν κορεσμένο υγρό και κορεσμένοι ατμοί σε διάφορες αναλογίες στην πίεση κορεσμού (τάση ατμών). Η συμπεριφορά αυτή δεν είναι ρεαλιστική αλλά δεν περιγράφεται και αναλυτικά οπότε αναγκαστικά γίνεται αποδεκτή.

Πάραυτα, η συμπεριφορά που προβλέπεται από τις κυβικές καταστατικές εξισώσεις στην περιοχή αυτή δεν είναι και εντελώς υποθετική. Αυτό μπορεί να γίνει κατανοητό με το εξής πείραμα: όταν μειώνεται η πίεση σε ένα κορεσμένο υγρό στο οποίο δεν υπάρχουν σημεία που θα μπορούσαν να δημιουργηθούν ατμοί το υγρό δεν εξατμίζεται και συνεχίζει να υπάρχει σε πιέσεις μικρότερες από την τάση ατμών. Παρόμοια η αύξηση πίεσης δεν προκαλεί συμπύκνωση και οι ατμοί συνεχίζουν να υπάρχουν χωρίς την εμφάνιση υγρού σε πιέσεις μεγαλύτερες από την τάση ατμού. Σε μια ισόθερμη PV αυτές οι καταστάσεις μη ισορροπίας του υπέρθερμου υγρού και των υπόψυκτων ατμών (μετασταθείς ισορροπίες) προσεγγίζονται από τμήματα της καμπύλης που βρίσκονται μέσα στην διφασική περιοχή ακριβώς δίπλα στο κορεσμένο υγρό και τον κορεσμένο ατμό.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Η ανάπτυξη των κυβικών καταστατικών εξισώσεων άρχισε ουσιαστικά το 1949 με τη δημοσίευση της εξίσωσης των Redlich-Kwong:

$$P = \frac{RT}{V - b} + \frac{a}{T^{1/2}V(V + b)}$$

Η εξίσωση αυτή όπως και όλες οι άλλες κυβικές καταστατικές εξισώσεις έχει τρεις ρίζες ως προς τον όγκο μία εκ των οποίων τουλάχιστον είναι θετική. Οι τιμές του όγκου οι οποίες έχουν φυσική σημασία είναι πάντα θετικές και μεγαλύτερες από τη σταθερά b . Αν επιλυθεί η εξίσωση μπορεί ναδειχθεί ότι για $T > T_c$ η επίλυση ως προς όγκο για οποιαδήποτε θετική τιμή της πίεσης δίνει μόνο μία πραγματική θετική ρίζα. Το ίδιο ισχύει και για $T = T_c$ για όλες τις πιέσεις εκτός από την κρίσιμη όπου η εξίσωση δίνει τρεις ρίζες ίσες με τον κρίσιμο όγκο. Για $T < T_c$ υπάρχει μόνο μία πραγματική θετική ρίζα σε υψηλές πιέσεις, ενώ για χαμηλότερες πιέσεις υπάρχουν τρεις πραγματικές θετικές ρίζες. Στην περίπτωση αυτή η μεσαία ρίζα είναι άνευ σημασίας, η μικρότερη ρίζα αντιπροσωπεύει έναν όγκο υγρού και η μεγαλύτερη έναν όγκο ατμών. Οι όγκοι του κορεσμένου υγρού και του κορεσμένου ατμού δίνονται από τις μικρότερες και μεγαλύτερες ρίζες αντίστοιχα όταν η πίεση είναι ίση με την τάση ατμών.

Γενικά η εξίσωση μπορεί να λυθεί αναλυτικά, αλλά στην πράξη είναι περισσότερο βολικό να λύνεται με επαναληπτικές διαδικασίες. Αυτό όμως είναι χρηστικό μόνο όταν υπάρχει σύγκλιση προς την επιθυμητή ρίζα. Τα μοντέλα που παρουσιάζονται ισχύουν για την εξίσωση Redlich-Kwong

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Όγκοι ατμών.

$$V_{i+1} = \frac{RT}{P} + b + \frac{\alpha(V_i - b)}{T^{1/2}PV_i(V_i + b)}$$

Όπου ως αρχική τιμή παίρνουμε τον όγκο του ιδανικού αερίου.

Όγκοι υγρού.

Στην περίπτωση αυτή η εξίσωση διαμορφώνεται ως εξής:

$$V_{i+1} = \frac{1}{c} \left(V_i^3 - \frac{RT}{P} V_i^2 - \frac{\alpha b}{T^{1/2}P} \right)$$

$$c = b^2 + \frac{bRT}{P} - \frac{\alpha}{PT^{1/2}}$$

Στην περίπτωση αυτή για αρχική τιμή του όγκου παίρνουμε την τιμή του b

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Οι σταθερές μιας καταστατικής εξίσωσης μπορούν να υπολογιστούν με την προσομοίωση δεδομένων PVT. Για απλές καταστατικές εξισώσεις οι σταθερές αυτές μπορούν να υπολογιστούν από την κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση επειδή στο κρίσιμο σημείο η ισόθερμη εμφανίζει σημείο καμψής και η εφαπτομένη είναι οριζόντια. Οπότε έχουμε:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_{cr}} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_{cr}} = 0$$

Παραγωγίζοντας την καταστατική εξίσωση στο κρίσιμο σημείο προκύπτουν δύο εκφράσεις για τις μερικές παραγώγους στις οποίες έχουμε 5 σταθερές και τρεις εξισώσεις. Με απαλοιφή του κρίσιμου όγκου οδηγούμαστε σε εκφράσεις που συνδέουν τα α , b με τα P_c και T_c οι οποίες είναι:

VDW

$$\alpha = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c}, b = \frac{RT_c}{8 P_c}$$

Re dlich – Kwong

$$\alpha = \frac{0.42748 R^2 T_c^{2.5}}{P_c}, b = \frac{0.08664 RT_c}{P_c}$$

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Από τη δημοσίευση της εξίσωσης Redlich-Kwong έχουν προταθεί πάμπολλες κυβικές καταστατικές εξισώσεις και όλες είναι παράγωγα της γενικής κυβικής καταστατικής εξίσωσης:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\mathcal{G}(V - n)}{(V - b)(V^2 + \delta V + \varepsilon)}$$

Όπου τα b , θ , δ , ε , η είναι παράμετροι που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και από τη σύσταση (για μίγματα). Η άνω εξίσωση φαίνεται γενικά εύχρηστη αλλά έχει περιορισμούς λόγω της κυβικής της μορφής. Οι πιο ακριβείς εξισώσεις είναι αναγκαστικά και πιο πολύπλοκες, και μία από τις πλέον δημοφιλή είναι η εξίσωση Benedict-Webb-Rubin που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου για τους ελαφρούς υδρογονάνθρακες και άλλα σύνηθη αέρια.

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{B_o RT - A_o - \frac{C_o}{T^2}}{V^2} + \frac{bRT - \alpha}{V^3} + \frac{a\alpha}{V^6} + \frac{c}{V^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{V^2} \right) e^{-\frac{\gamma}{V^2}}$$

Όπου τα A_o , B_o , C_o , a , b , c , α , και γ για ένα συγκεκριμένο ρευστό είναι σταθερά.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Παράδειγμα:

Η τάση ατμών του μεθυλοχλωριδίου στους 60 °C είναι 13.76 bar. Να υπολογιστούν οι γραμμομοριακοί όγκοι των κορεσμένων ατμών και του κορεσμένου υγρού. Στις συνθήκες αυτές να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση Redlich-Kwong. Δίνονται $P_c = 66.80$ bar και $T_c = 416.3$ K.

Λύση:

Οι σταθερές a και b υπολογίζονται από τις εξισώσεις

$$a = \frac{0.42748 R^2 T_c^{2.5}}{P_c}, b = \frac{0.08664 RT_c}{P_c}$$

$$a = (0.42748 * 83.14^2 * 416.3^{2.5}) / 66.8 = 1.5641 * 10^8 \text{ cm}^6 \text{ bar mol}^{-2} \text{ K}^{1/2}$$

$$b = (0.08664 * 83.14 * 416.3) / 66.8 = 44.891 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Για τον υπολογισμό του γραμμομοριακού όγκου των κορεσμένων ατμών έχουμε την εξίσωση:

$$V_{i+1} = 2057.83 - 622768 / V_i \left((V_i - 44.891) / (V_i + 44.891) \right) \text{ με } V_0 = RT/P \approx 2000 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ και καταλήγει στην ακόλουθη τιμή } V = 1713 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Για τον υπολογισμό του γραμμομοριακού όγκου του κορεσμένου υγρού έχουμε την εξίσωση:

$$V_{i+1} = \frac{V_i^3 - 2012.94V_i^2 - 2.79567 \cdot 10^7}{-530390}$$

Η επαναληπτική διαδικασία ξεκινά με $V_0 = b \approx 45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ και καταλήγει στην ακόλουθη τιμή $V = 71.34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Γενικευμένες Συσχετίσεις για αέρια

Μια εναλλακτική μορφή της εξίσωσης Redlich-Kwong προκύπτει πολλαπλασιάζοντας με V/RT

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{a}{bRT^{1.5}} \left(\frac{1}{1+h} \right)$$

$$h = \frac{b}{V} = \frac{b}{ZRT/P} = \frac{bP}{ZRT}$$

Και απαλείφοντας τα a και b με βάση τα T_c , P_c παίρνουμε:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{4.9340}{T_r^{1.5}} \left(\frac{1}{1+h} \right)$$

$$h = \frac{0.08664}{ZT_r}$$

Όπου $T_r = T/T_c$ και $P_r = P/P_c$. Αυτές οι δυο εξισώσεις χρησιμοποιούνται στην επαναληπτική μέθοδο υπολογισμού του Z για οποιοδήποτε αέριο σε οποιοδήποτε T_r και P_r . Ο τρόπος υπολογισμού είναι ο εξής: Αρχικά για $Z=1$ υπολογίζουμε το h . Με αυτή την τιμή του h επανυπολογίζουμε το Z κοκ μέχρι η διαφορά δύο διαδοχικών Z να είναι περίπου 0.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Οι καταστατικές εξισώσεις που εκφράζουν το Z συναρτήσει των T_r και P_r καλούνται γενικευμένες λόγω της γενικής εφαρμογής τους στα αέρια. Η πορεία που ακολουθήσαμε σχετικά με την εξίσωση Redlich-Kwong μπορεί να εφαρμοστεί για οποιαδήποτε καταστατική εξίσωση δίνοντας έτσι μια γενικευμένη συσχέτιση. Αυτή η προσέγγιση έχει το πλεονέκτημα ότι επιτρέπει τον υπολογισμό των ιδιοτήτων από λίγα δεδομένα και συγκεκριμένα μόνο από την κρίσιμη πίεση και την κρίσιμη θερμοκρασία. Αυτή είναι η βάση του μοντέλου των αντιστοιχών καταστάσεων:

Όλα τα ρευστά όταν συγκρίνονται στην ίδια ανηγμένη θερμοκρασία και την ίδια ανηγμένη πίεση έχουν περίπου τον ίδιο παράγοντα συμπιεστότητας και παρουσιάζουν την ίδια σχεδόν απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά.

Μία εξίσωση που βασίζεται στο μοντέλο των δύο παραμέτρων των αντιστοιχών καταστάσεων δίνει γενικά καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με την εξίσωση του ιδανικού αερίου. Πάραυτα υπάρχουν αποκλίσεις από τις πειραματικές τιμές για όλα τα αέρια εκτός από τα απλά (αργό, κρυπτό και ξένο). Τα αποτελέσματα βελτιώνονται σημαντικά με την εισαγωγή μιας τρίτης παραμέτρου που είναι χαρακτηριστική της μοριακής δομής. Η πιο δημοφιλής παράμετρος είναι ο ακκεντρικός παράγοντας ω που προτάθηκε από τον Pitzer και τους συνεργάτες του. Ο ακκεντρικός παράγοντας μιας καθαρής χημικής ουσίας ορίζεται σε σχέση με την τάση ατμών του. Επειδή ο λογάριθμος της τάσης ατμών ενός καθαρού ρευστού είναι σχεδόν γραμμική συνάρτηση του αντιστρόφου της απόλυτης θερμοκρασίας ισχύει η ακόλουθη σχέση:

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

$$\frac{d(\log(P_r^{\text{sat}}))}{d(1/T_r)} = \alpha$$

Όπου P_r^{sat} είναι η ανηγμένη τάση ατμών. Σημειώστε ότι με \log εννοούμε λογάριθμο με βάση το 10. Αν το μοντέλο δύο παραμέτρων των αντιστοιχών καταστάσεων ίσχυε γενικά τότε η κλίση α θα ήταν ίδια για όλα τα καθαρά ρευστά, αλλά αυτό δεν συμβαίνει. Κάθε ρευστό έχει τη δική του χαρακτηριστική τιμή α η οποία θα μπορούσε να θεωρηθεί μία Τρίτη παράμετρος του μοντέλου. Ο Pitzer παρατήρησε κάτι πολύ σημαντικό. Όλα τα δεδομένα τάσης ατμών για τα απλά ρευστά (Ar, Kr, Xe) βρίσκονται πάνω στην ίδια γραμμή όταν παριστάνονται γραφικά ως $\log P_r^{\text{sat}}$ προς $1/T_r$ και ότι η γραμμή αυτή περνά από το σημείο $\log P_r^{\text{sat}} = -1.0$ στο $T_r = 0.7$. Τα δεδομένα άλλων ρευστών ορίζουν άλλες γραμμές οι θέσεις των οποίων ως προς τη γραμμή των απλών ρευστών μπορούν να καθοριστούν από την ακόλουθη διαφορά:

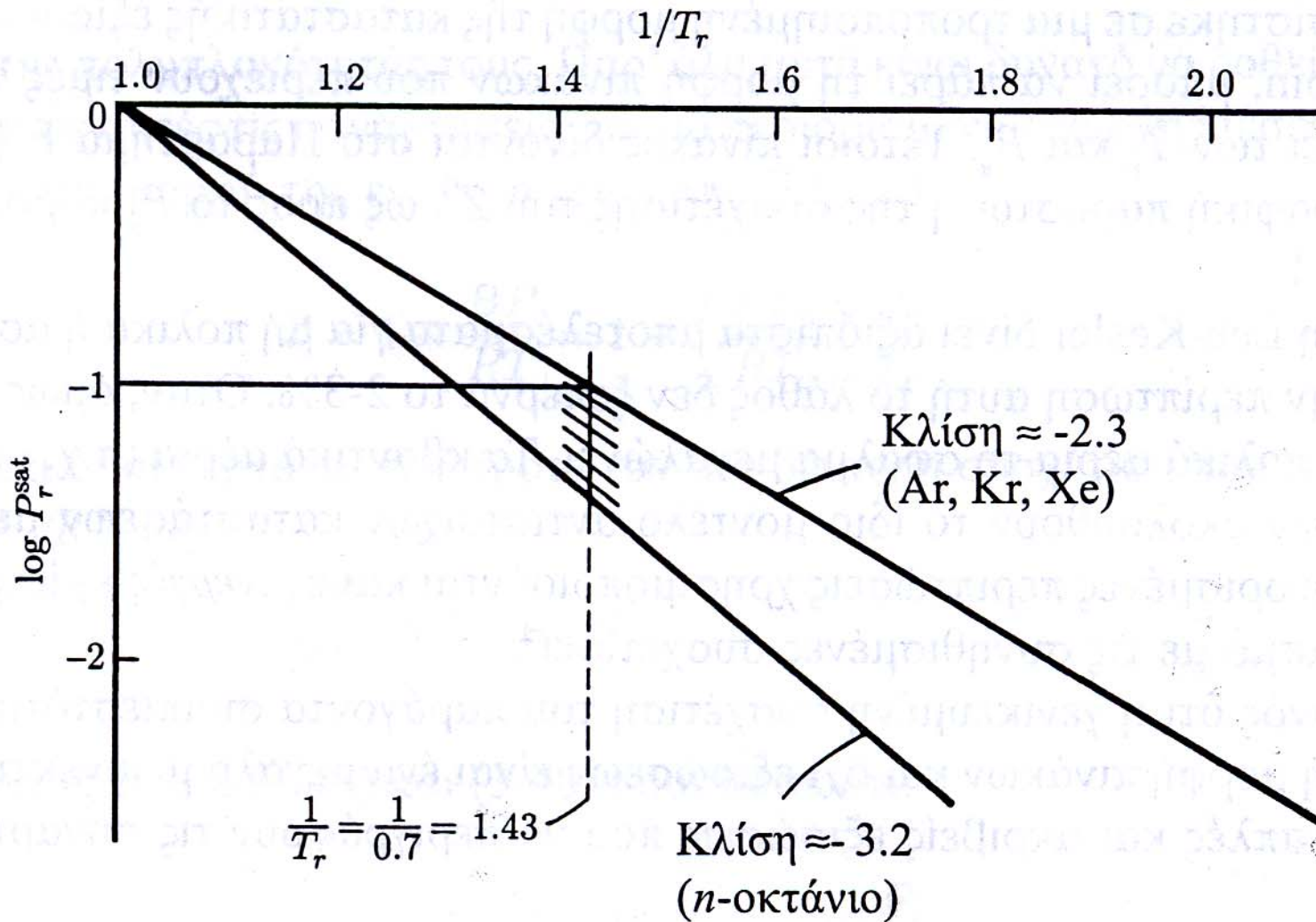
$$\log P_r^{\text{sat}}(\text{SF}) = -\log P_r^{\text{sat}}$$

Ο ακκεντρικός παράγοντας ορίζεται ως η διαφορά αυτή υπολογισμένη στο σημείο $T_r = 0.7$

$$\omega = -1.0 - (\log P_r^{\text{sat}})_{T_r=0.7}$$

Με τον τρόπο αυτό το ω οποιουδήποτε ρευστού μπορεί να υπολογιστεί από τα T_c , P_c και από την τιμή της τάσης ατμών στο $T_r = 0.7$.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ



ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Με την εισαγωγή του ακκεντρικού παράγοντα ω προκύπτει πλέον το μοντέλο των τριών παραμέτρων των αντιστοίχων καταστάσεων:

Όλα τα ρευστά που έχουν την ίδια τιμή του ω όταν συγκρίνονται στις ίδιες ανηγμένες θερμοκρασίες και πιέσεις έχουν την ίδια τιμή του Z και παρουσιάζουν την ίδια σχεδόν απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά.

Η σχέση του Pitzer για το Z γίνεται

$$Z = Z^0 + \omega Z^1$$

Με τα Z^0 και Z^1 να είναι συναρτήσεις των P_r και T_r . Όταν $\omega=0$ ο 2ος όρος εξαφανίζεται και το Z^0 ταυτίζεται με το Z . Έτσι η σχέση $Z^0 = F^0(T_r, P_r)$ μπορεί να προσδιοριστεί από μια γενικευμένη συσχέτιση του Z συναρτήσει των T_r και P_r βασισμένη μόνο σε δεδομένα αργού, κρυπτού και ξένου.

Η σχέση του Pitzer είναι μια απλή γραμμική σχέση ανάμεσα στα Z και ω για δεδομένες τιμές των ανηγμένων μεταβλητών. Οι γραφικές παραστάσεις των πειραματικών τιμών του Z ως προς το ω για τα πραγματικά ρευστά σε σταθερά T_r και P_r είναι σχεδόν ευθείες γραμμές και από την κλίση τους υπολογίζονται του Z^1 , από τις οποίες μπορεί να προσδιοριστεί η γενικευμένη συνάρτηση $Z^1 = F^1(T_r, P_r)$.

Από όλες τις γενικευμένες συναρτήσεις τριών παραμέτρων η ευρύτερα διαδεδομένη είναι αυτή των Lee-Kesler που βασίστηκε σε μία τροποποιημένη μορφή της εξίσωσης Benedict-Webb-Rubin. Η σχέση Lee-Kesler δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα για μη πολικά ή ασθενώς πολικά αέρια με σφάλμα περίπου 2-3%.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Γενικά τα Z^0 και Z^1 είναι πινακοποιημένα ως προς τις ανηγμένες μεταβλητές αφού λόγω της πολυπλοκότητας τους είναι αδύνατος να εκφραστούν αναλυτικά. Παρόλα αυτά είναι δυνατό να δοθεί μία αναλυτική έκφραση σε αυτές τις συναρτήσεις για μία ορισμένη περιοχή πιέσεων με βάση την απλούστερη μορφή της ενεργού εξίσωσης

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \left(\frac{BP_c}{RT_c} \right) \frac{P_r}{T_r}$$

Ο Pitzer και οι συνεργάτες του πρότειναν μία δεύτερη συσχέτιση που εκφράζει την ποσότητα BP_c/RT_c ως

$$BP_c/RT_c = B^0 + \omega B^1$$

Οπότε έχουμε ότι

$$Z = 1 + B^0 \frac{P_r}{T_r} + \omega B^1 \frac{P_r}{T_r}$$

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Συνδυάζοντας τη εξίσωση αυτή με την εξίσωση του Z ω προς τα Z^0 και Z^1 καταλήγουμε στις εξής εξισώσεις:

$$Z^0 = 1 + B^0 \frac{P_r}{T_r}$$

$$Z^1 = B^1 \frac{P_r}{T_r}$$

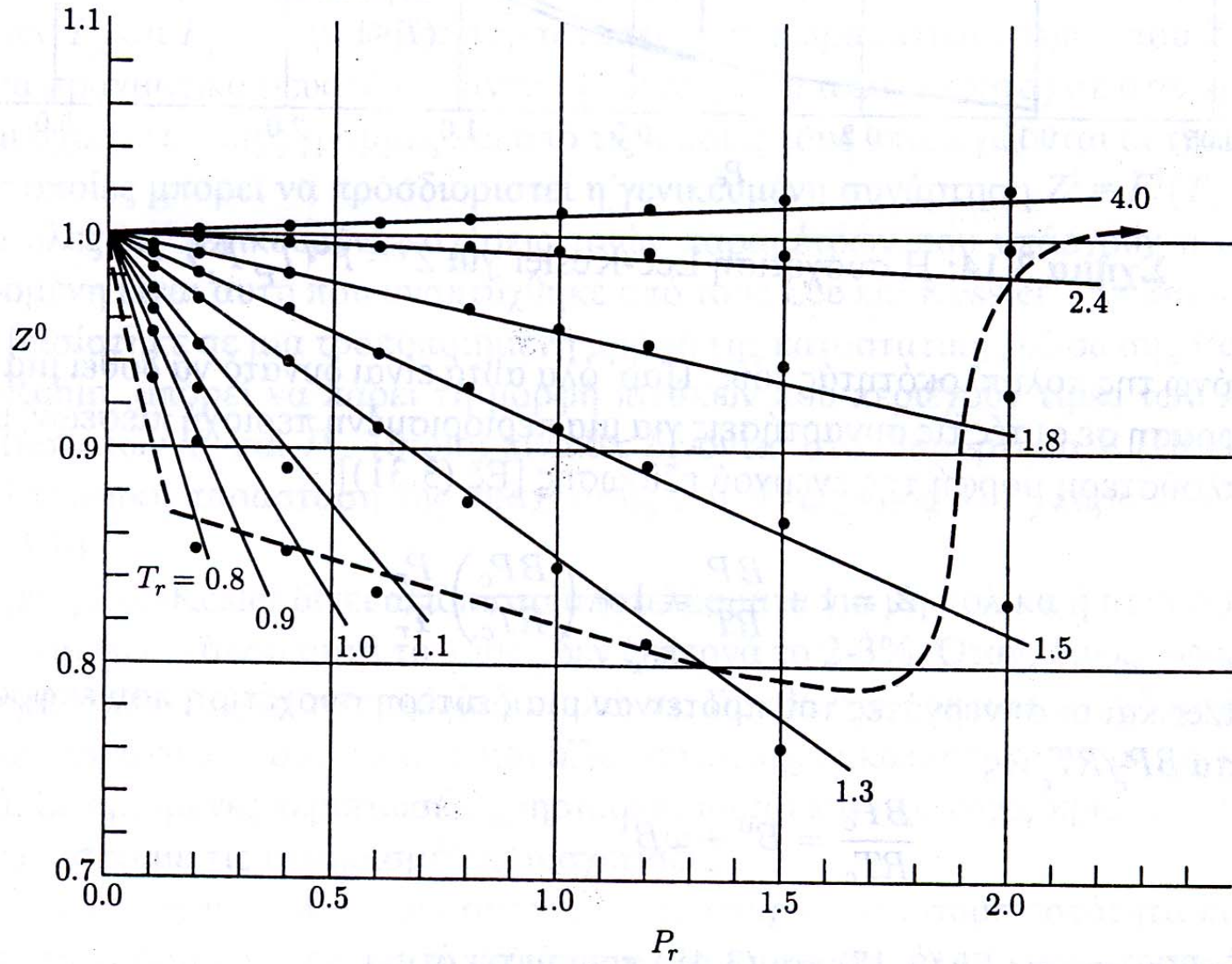
Οι δεύτεροι ενεργοί συντελεστές εξαρτώνται μόνο από τη θερμοκρασία. Παρόμοια και τα B^0 και B^1 εξαρτώνται μόνο από την ανηγμένη θερμοκρασία και δίνονται από τις εξισώσεις:

$$B^0 = 0.083 - 0.422 / (T_r)^{1.6}$$

$$B^1 = 0.139 - 0.172 / (T_r)^{4.2}$$

Η απλούστερη μορφή της ενεργής εξίσωσης ισχύει μόνο σε χαμηλές έως μέτριες πιέσεις που το Z είναι γραμμική συνάρτηση της πίεσης. Παρόμοια και η γενικευμένη συσχέτιση των ενεργών συντελεστών μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο σε χαμηλές έως μέτριες ανηγμένες πιέσεις.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ



ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Από το σχήμα φαίνεται ότι στην περιοχή των ανηγμένων μεταβλητών πάνω από τη διακεκομμένη γραμμή του διαγράμματος τα αποτελέσματα των συσχετίσεων διαφέρουν λιγότερο από 2%. Για ανοιγμένες θερμοκρασίες μεγαλύτερες του 3 δε φαίνεται να υπάρχει περιορισμός στην πίεση. Για μικρότερες τιμές της ανηγμένης θερμοκρασίας όμως η επιτρεπόμενη περιοχή της πίεσης μικραίνει καθώς μειώνεται η θερμοκρασία. Στο σημείο $T_r=0.7$ η περιοχή της πίεσης περιορίζεται από την πίεση κορεσμού. Οι συνεισφορά το Z^1 στις συσχετίσεις είναι μικρές και αγνοούνται. Γενικά αποκλίσεις της τάξης του 2% θεωρούνται ασήμαντες.

Η σχετική απλότητα της γενικευμένης συσχέτισης των ενεργών συντελεστών αποτελεί ένα μεγάλο πλεονέκτημα. Επιπλέον, οι θερμοκρασίες και πιέσεις των περισσότερων χημικών διεργασιών ανήκουν στην περιοχή όπου τα αποτελέσματα της συσχέτισης δεν διαφέρουν σημαντικά από τα αντίστοιχα αποτελέσματα της συσχέτισης του παράγοντα συμπιεστότητας.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Παράδειγμα:

Να υπολογιστεί ο γραμμομοριακός όγκος του n-βουτανίου σε θερμοκρασία 510 K και πίεση 25 bar από:

- A) Την εξίσωση των ιδανικών αερίων
- B) Τη γενικευμένη συσχέτιση του παράγοντα συμπιεστότητας
- Γ) Τη γενικευμένη συσχέτιση των ενεργών συντελεστών

Λύση

A) Από την εξίσωση των ιδανικών αερίων έχουμε ότι

$$V=RT/P=83.14*510/25=1696.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

B) Οι τιμές των T_c και P_c για το n-βουτάνιο είναι 425.1 K και 37.96 bar οπότε

$$T_r=510/425.1=1.200 \quad P_r=25/37.96=0.659$$

Τα Z^0 και Z^1 υπολογίζονται τότε με μαθηματική παρεμβολή από τους πίνακες και έχουμε ότι:

$$Z^0=0.865 \text{ και } Z^1=0.038 \text{ οπότε το } \omega \text{ ισούται με } 0.200$$

Άρα $Z=Z^0+\omega Z^1=0.865+0.2*0.038=0.873$

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Οπότε

$$V=ZRT/P=0.873*83.14*510/25=1480.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Αν τώρα θέταμε $Z=Z^0$ τότε ο όγκος θα ήταν ίσος με $1467.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ μια τιμή που έχει διαφορά μικρότερη του 1% από την τιμή που προκύπτει από τη συσχέτιση των τριών παραμέτρων.

Γ) Οι τιμές των B^0 και B^1 υπολογίζονται από τις εξισώσεις

$$B^0 = 0.083 - 0.422/(T_r)^{1.6} = 0.083 - 0.422/(1.2)^{1.6} = -0.232$$

$$B^1 = 0.139 - 0.172/(T_r)^{4.2} = 0.139 - 0.172/(1.2)^{4.2} = 0.059$$

Οπότε έχουμε

$$BP_c/RT_c = B^0 + \omega B^1 = -0.232 + (0.2 * 0.059) = -0.220$$

Και $Z=1+(-0.220*0.659/1.2)=0.879$ οπότε

$V=ZRT/P=0.879*83.14*510/25=1489.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ μια τιμή λίγο μεγαλύτερη από 1% της τιμής που δίνει η συσχέτιση των τριών παραμέτρων.

Η πειραματική τιμή είναι $1480.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Παράδειγμα:

Αέρια αμμωνία μάζας 500g περιέχεται σε ένα δοχείο όγκου 30000 cm³ το οποίο είναι τοποθετημένο μέσα σε ένα λουτρό σταθερής θερμοκρασίας 65 °C. Να υπολογιστεί η πίεση της αμμωνίας από:

A) Την εξίσωση των ιδανικών αερίων

B) Την εξίσωση Redlich-Kwong

Γ) Τη γενικευμένη συσχέτιση

Λύση

A) Από την εξίσωση των ιδανικών αερίων έχουμε ότι

$$P=RT/nV=83.14*(65+273.25)/(500/17.02)=27.53 \text{ bar}$$

B) Οι σταθερές της εξίσωσης Redlich-Kwong υπολογίζονται με τη βοήθεια των εξισώσεων ως προς τις τιμές των T_c και P_c

$$a=(0.42748*83.14^2*405.7^{2.5}/112.8=8.684*10^7 \text{ bar cm}^6 \text{ K}^{1/2}$$

$$b=0.08664*83.14*405.7/112.8=25.91 \text{ cm}^3$$

Οπότε αντικαθιστώντας στην εξίσωση έχουμε ότι

$$P=(83.14*338.15)/(1021.2-25.9)-8.684*10^7/(338.15^{1/2}*1021.2*(1021.2+25.9))=23.84 \text{ bar}$$

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Παράδειγμα:

Γ) Η ανηγμένη πίεση είναι χαμηλή (≈ 0.2) οπότε μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τη συσχέτιση των ενεργών συντελεστών. Οι τιμές των B^0 και B^1 υπολογίζονται από τις γνωστές εξισώσεις και έχουμε $B^0 = -0.482$ και $B^1 = -0.232$ οπότε έχουμε ότι

$$BP_c/RT_c = B^0 + \omega B^1 = -0.482 + (0.253 * (-0.232)) = -0.541$$

$$\text{Και } B = -0.541 RT_c / P_c = -0.541 * 83.14 * 405.7 / 112.8 = -161.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Οπότε τότε παίρνουμε } P = RT / (V - B) = 83.14 * 338.15 / (1021.2 + 161.8) = 23.76 \text{ bar}$$

Ο γραμμομοριακός όγκος της αμμωνίας υπολογίζεται διαιρώντας τον συνολικό όγκο με τα γραμμομόρια αμμωνίας ($30000 / (500 / 17.02) = 1021.2 \text{ cm}^3$)

Παρατηρείστε εδώ ότι δεν είναι απαραίτητη η επαναληπτική διαδικασία επειδή το B είναι ανεξάρτητο της πίεσης. Από την τιμή της πίεσης που υπολογίστηκε προκύπτει ότι η ανηγμένη πίεση ισούται με $23.76 / 112.8 = 0.211$ οπότε η συσχέτιση που χρησιμοποιήθηκε ήταν κατάλληλη. Πειραματικές μετρήσεις δίνουν ότι η πίεση στις συγκεκριμένες συνθήκες είναι ίση με 23.81 bar. Η τιμή που υπολογίστηκε από την εξίσωση του ιδανικού αερίου είναι μεγαλύτερη κατά περίπου 15% από την πειραματική, ενώ τα αποτελέσματα των άλλων δύο μεθόδων συμφωνούν αρκετά με τα πειραματικά δεδομένα παρά το γεγονός ότι η αμμωνία είναι πολική ουσία.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Γενικευμένες Συσχετίσεις για υγρά

Η περίπτωση των υγρών είναι μια πιο δύσκολη περίπτωση σε σύγκριση με τα αέρια. Οι γραμμομοριακοί όγκοι των υγρών μπορούν να υπολογιστούν με κυβικές καταστατικές εξισώσεις αλλά τα αποτελέσματα είναι ανακριβή σε μεγάλο βαθμό. Η συσχέτιση Lee-Kesler μπορεί να εφαρμοστεί με την ίδια επιτυχία και στα υγρά όπως και στα αέρια (μόνο όμως αν είναι μη πολικά ή ασθενώς πολικά).

Γενικευμένες συσχετίσεις μόνο για κορεσμένα υγρά έχουν επίσης αναπτυχθεί. Η πιο απλή εξ αυτών είναι η εξίσωση του Rackett:

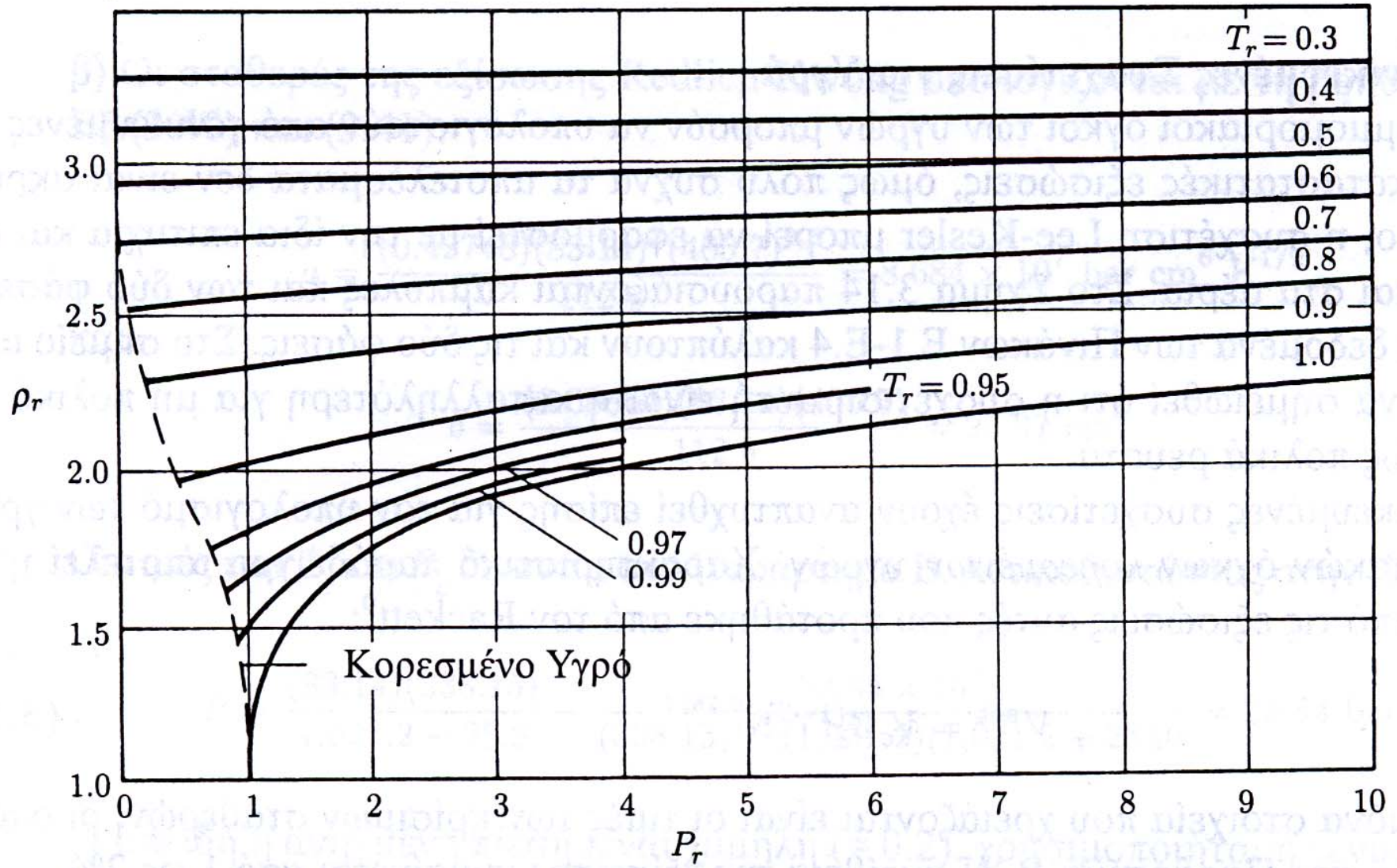
$$V^{sat} = V_c Z_c^{(1-T_r)^{0.2857}}$$

Τα μόνα στοιχεία που χρειάζονται είναι οι τιμές των κρίσιμων σταθερών, οι οποίες είναι πινακοποιημένες. Η ακρίβεια της εξίσωσης είναι ικανοποιητική και κυμαίνεται από 1 έως 2%.

Μια πιο γενική προσέγγιση που ισχύει για όγκους υγρών είναι η μέθοδος των Lyndersen, Greenkorn και Hougen και βασίζεται στην αρχή των αντιστοιχών καταστάσεων.

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται στα υγρά όπως η διπαραμετρική συσχέτιση του παράγοντα συμπιεστότητας στα αέρια. Η διαφορά βρίσκεται στη χρήση της ανηγμένης πυκνότητας συναρτήσεως της ανηγμένης θερμοκρασίας και της ανηγμένης πίεσης. Η ανηγμένη πυκνότητα ορίζεται ως : $\rho_r = \rho / \rho_c = V_c / V$

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ



Η μέθοδος των Lyndersen, Greenkorn και Hougen δίνει καλά αποτελέσματα και απαιτεί μόνο πειραματικές τιμές που είναι συνήθως γνωστές. Lyndersen, Greenkorn και Hougen

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Παράδειγμα:

Να υπολογιστεί η πυκνότητα της αμμωνίας στους 310 K

A) Για το κορεσμένο υγρό

B) Για υγρό σε πίεση 100 bar

Λύση:

A) Στην 1η περίπτωση αφού πρόκειται για κορεσμένο υγρό μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση του Rackett. Η κρίσιμη θερμοκρασία για την αμμωνία από τους πίνακες είναι 405.7 K, ο κρίσιμος όγκος είναι $42.47 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ και ο κρίσιμος συντελεστής συμπίεσότητας είναι 0.242. Οπότε έχουμε:

$$V^{sat} = V_c Z_c^{(1-T_r)^{0.2857}} = 72.47 * 0.242^{(1-0.7641)^{0.2857}} = 28.33 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Η τιμή αυτή διαφέρει από την πειραματική ($29.14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) κατά 2.7%

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

B) Στην 2η περίπτωση δεν πρόκειται για κορεσμένο υγρό οπότε χρησιμοποιούμε τη συσχέτιση ως προς τον κρίσιμο όγκο. Η κρίσιμη πίεση για την αμμωνία από τους πίνακες είναι 12.8 bar, οπότε η ανηγμένη θερμοκρασία είναι 0.764 και η ανηγμένη πίεση είναι 0.887. Από το διάγραμμα βρίσκουμε ότι η ανηγμένη πυκνότητα είναι 2.38 οπότε έχουμε

$$V=V_c/\rho_c=72.47/2.38=30.45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Η τιμή αυτή διαφέρει από την πειραματική τιμή ($28.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) κατά 6.5%.

Η ακρίβεια των υπολογισμών μπορεί να βελτιωθεί κατά πολύ αν μαθηματικοποιήσουμε λίγο τη μέθοδο ως εξής. Αντί να υπολογίσουμε απευθείας από το διάγραμμα την κρίσιμη πυκνότητα μπορούμε να την υπολογίσουμε μέσω της σχέσης:

$$V_2=V_1 \rho_{r1} / \rho_{r2}$$

Όπου τα ρ_{r1} και V_1 αντιστοιχούν σε μία κατάσταση όπου ο όγκος του υγρού είναι γνωστός. Αντικαθιστώντας λοιπόν σε αυτήν την εξίσωση για V_1 τον όγκο του κορεσμένου υγρού έχουμε ότι:

$$V_2=V_1 \rho_{r1} / \rho_{r2}=29.14*2.34/2.38=28.65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Αποτέλεσμα που είναι σε εξαιρετική συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα.

Ενδιαφέρον έχει και ο υπολογισμός του όγκου του υγρού με τη συσχέτιση Lee-Kesler χρησιμοποιώντας τα Z^0 και Z^1 από τους πίνακες όπου το αποτέλεσμα είναι $33.87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ και αποκλίνει σημαντικά από την πειραματική τιμή λόγω της πολικότητας της αμμωνίας.

ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Γενικά στις χημικές διεργασίες είναι πολύ σημαντική η μεταφορά της θερμότητας. Σε πολλές περιπτώσεις προτού λάβει χώρα μία αντίδραση τα αντιδρώντα πρέπει να θερμανθούν σε υψηλές θερμοκρασίες διότι η κινητική της αντίδρασης είναι πολύ γρηγορότερη έτσι. Είναι λοιπόν πολύ σημαντικό να σχεδιαστεί ένας κατάλληλος προθερμαντήρας και να είναι γνωστό το ποσό της θερμότητας που πρέπει να μεταφερθεί. Παράλληλα κατά τη διάρκεια μιας αντίδραση είτε απελευθερώνεται, είτε απορροφάται θερμότητα και αυτό είναι ανεπιθύμητο διότι μειώνεται η απόδοση της αντίδρασης. Οφείλει λοιπόν ο μηχανικός να σχεδιάσει έτσι τον αντιδραστήρα ώστε η μεταφορά της θερμότητας να γίνεται κατά τέτοιο τρόπο που να είναι σταθερή η θερμοκρασία. Ο ρυθμός μεταφοράς της θερμότητας εξαρτάται άμεσα από τα θερμικά φαινόμενα που συνδέονται με τις χημικές αντιδράσεις.

Γενικά κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης δύνανται να συμβούν τα εξής φαινόμενα που προκαλούν τη μεταφορά θερμότητας:

- 1) Παραγωγή θερμότητας λόγω αντίδρασης (εξώθερμη αντίδραση)
- 2) Απορρόφηση θερμότητας λόγω αντίδρασης (ενδόθερμη αντίδραση)
- 3) Παραγωγή/απορρόφηση θερμότητας λόγω αλλαγής φάσης
- 4) παραγωγή/απορρόφηση θερμότητας λόγω ανάμιξης

ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Η μεταφορά θερμότητας σε ένα σύστημα που δεν περιλαμβάνει αλλαγές φάσεων, χημική αντίδραση και μεταβολές στη σύσταση έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της θερμοκρασίας.

Σύμφωνα με τον κανόνα των φάσεων για ένα συστατικό σταθερής σύστασης σε μία φάση χρειάζονται 2 εντατικές ιδιότητες (βαθμοί ελευθερίας) για να καθοριστεί η κατάστασή του. Με τον τρόπο αυτό για να καθοριστεί η ειδική ή η γραμμομοριακή εσωτερική ενέργεια χρειάζονται δύο άλλες καταστατικές μεταβλητές. Επιλέγοντας αυθαίρετα τη θερμοκρασία και τον ειδικό ή γραμμομοριακό όγκο μπορούμε να εκφράσουμε την εσωτερική ενέργεια ως εξής:

$$U=U(T,V)$$

Το ολικό διαφορικό της συνάρτησης είναι τότε:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \rightarrow$$

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Ο δεύτερος όρος μπορεί να τεθεί ίσος με 0 σε δύο περιπτώσεις:

1. Για οποιαδήποτε διεργασία σταθερού όγκου
2. Για διεργασίες που η εσωτερική ενέργεια είναι ανεξάρτητη του όγκου (ιδανικά αέρια και ασυμπίεστα υγρά)

ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Με τον ίδιο τρόπο μπορεί να οριστεί και η ειδική ή γραμμομοριακή ενθαλπία συναρτήσει της πίεσης και της θερμοκρασίας:

$$H=H(T, P)$$

Της οποίας το ολικό διαφορικό είναι:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \rightarrow$$

$$dH = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

Και σε αυτή την περίπτωση ο τελευταίος όρος μπορεί να μηδενιστεί σε δύο περιπτώσεις:

1. Για οποιαδήποτε διεργασία γίνεται σε σταθερή πίεση
2. Για διεργασίες όπου η ενθαλπία είναι ανεξάρτητη της πίεσης (ιδανικά αέρια, κατά προσέγγιση αέρια σε χαμηλές πιέσεις, υγρά και στερεά εκτός της κρίσιμης περιοχής)

Για μηχανικά αντιστρεπτές διεργασίες σταθερής πίεσης που δεν περιλαμβάνουν ροή και για εναλλάκτες σταθερής ροής όπου κινητική, δυναμική ενέργεια και αξονικό έργο είναι μηδέν ισχύει ότι

$$Q = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Για να υπολογιστεί το ολοκλήρωμα θα πρέπει να είναι γνωστή η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ειδικής θερμότητας. Η σχέση αυτή είναι συνήθως εμπειρική και οι πιο απλές μορφές της είναι οι ακόλουθες:

$$C_p/R = \alpha + \beta T + \gamma T^2$$

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

Όπου τα α , β , γ , a , b , c είναι σταθερές χαρακτηριστικές της ουσίας. Οι δύο αυτές εξισώσεις είναι ίδιες με εξαίρεση τον τελευταίο όρο, οπότε αν συνδυαστούν προκύπτει

$$C_p/R = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$$

Όπου ένα εκ των C και D είναι ίσο με το μηδέν ανάλογα με το είδος της ουσίας.

Γενικά για τον υπολογισμό ορισμένων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων (π.χ. Ενθαλπία) χρησιμοποιείται η ειδική θερμότητα των ιδανικών αερίων και όχι η πραγματική ειδική θερμότητα. Ο λόγος είναι ότι κατά τον τρόπο αυτό απλοποιούνται οι υπολογισμοί. Βρίσκοντας πρώτα τις τιμές των ιδιοτήτων για ένα υποθετικό ιδανικό αέριο, αυτές οι τιμές διορθώνονται κατόπιν ώστε να ανταποκρίνονται στην πραγματική κατάσταση στο τέλος. Οι ειδικές θερμότητες των ιδανικών αερίων έχουν διαφορετικές τιμές για κάθε αέριο, είναι όμως ανεξάρτητες της πίεσης και αυξάνονται ομαλά και μονότονα με τη θερμοκρασία μέχρι ενός ανώτερου ορίου, στο οποίο όλα τα επίπεδα μοριακής κίνησης είναι πλήρως διεγερμένα.

$$\frac{C_V^{ig}}{R} = \frac{C_P^{ig}}{R} - 1$$

ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Η επίδραση της θερμοκρασίας στις ειδικές θερμότητες ιδανικού αερίου προσδιορίζεται πειραματικά από φασματοσκοπικά δεδομένα, αν είναι γνωστή η μοριακή δομή με χρήση μεθόδων στατιστικής μηχανικής. Όπου δεν υπάρχουν δεδομένα εφαρμόζονται εμπειρικές μέθοδοι πρόρρησης των τιμών. Σε χαμηλές πιέσεις οι ειδικές θερμότητες των ιδανικών αερίων προσεγγίζουν με ικανοποιητική ακρίβεια τις ειδικές θερμότητες των πραγματικών αερίων.

Στην περίπτωση αερίων μιγμάτων σταθερής σύστασης ο υπολογισμός των ειδικών θερμοτήτων γίνεται με τον ίδιο τρόπο όπως και για τα καθαρά αέρια. Θεωρούμε ότι το μίγμα είναι ιδανικό αέριο αποτελούμενο από ιδανικά αέρια και εκφράζουμε τη συνολική ειδική θερμότητα με βάση τα γραμμομοριακά κλάσματα. Π.χ. Για ένα μίγμα τριών αερίων Α, Β, Γ με γραμμομοριακά κλάσματα y_A, y_B, y_Γ η γραμμομοριακή ειδική θερμότητα του μίγματος σε ιδανική κατάσταση ιδανικού αερίου είναι:

$$C_{Pmixture}^{ig} = y_A C_{P_A}^{ig} + y_B C_{P_B}^{ig} + y_\Gamma C_{P_\Gamma}^{ig}$$

Οι ειδικές θερμότητες των υγρών και των στερεών υπολογίζονται επίσης πειραματικά από τη γενική εμπειρική εξίσωση $C_p/R = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$

Το ολοκλήρωμα $\int C_p dT$ υπολογίζεται αντικαθιστώντας το C_p .

$$\int_{T_o}^T \frac{C_p}{R} dT = AT_o (\tau - 1) + \frac{B}{2} T_o^2 (\tau^2 - 1) + \frac{C}{3} T_o^3 (\tau^3 - 1) + \frac{D}{T_o} \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right), \tau = \frac{T}{T_o}$$

ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Παράδειγμα:

Να υπολογιστεί η θερμότητα που απαιτείται ώστε να αυξηθεί η θερμοκρασία ενός γραμμομορίου μεθανίου από 260 °C σε 660 °C σε μια διεργασία ροής. Η πίεση της διεργασίας είναι αρκετά χαμηλή ώστε να θεωρηθεί ιδανικό αέριο.

Λύση:

Στην προκειμένη διεργασία ισχύει ότι $\Delta H=Q$. Οι παράμετροι για τον υπολογισμό του C_p^{ig}/R

Προέρχονται από τους πίνακες και είναι $A=1.702$, $B=9.081 \cdot 10^{-3}$, $C=-2.164 \cdot 10^{-6}$, $D=0$.

Επίσης $T_0=533.15$ K και $T=873.15$ K, οπότε $\tau=T/T_0=1.6377$

Κάνοντας τις πράξεις στο ολοκλήρωμα προκύπτει $Q=19.778$ kJ

Ο υπολογισμός των Q και ΔH είναι εύκολος όταν είναι γνωστές η αρχική και η τελική θερμοκρασία. Το πρόβλημα όμως δυσχεραίνεται σημαντικά όταν το Q και η αρχική θερμοκρασία είναι γνωστά και ζητείται η τελική θερμοκρασία. Στην περίπτωση αυτή ακολουθείται η εξής διαδικασία: Αρχικώς απλοποιείται το ολοκλήρωμα βγάζοντας κοινό παράγοντα τον όρο $(\tau-1)$ και έχουμε:

ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

$$\int_{T_o}^T \frac{C_P}{R} dT = \left[AT_o + \frac{B}{2} T_o^2 (\tau + 1) + \frac{C}{3} T_o^3 (\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{T_o \tau} \right] (\tau - 1)$$

$$\int_{T_o}^T \frac{C_P}{R} dT = \left[A + \frac{B}{2} T_o (\tau + 1) + \frac{C}{3} T_o^2 (\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{T_o^2 \tau} \right] (T - T_o)$$

$$\frac{\langle C_P \rangle_H}{R} = \left[A + \frac{B}{2} T_o (\tau + 1) + \frac{C}{3} T_o^2 (\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{T_o^2 \tau} \right] \rightarrow$$

$$\Delta H = \langle C_P \rangle_H (T - T_o) \rightarrow$$

$$T = \frac{\Delta H}{\langle C_P \rangle_H} + T_o$$

Αν είναι γνωστή μία αρχική τιμή για το T τότε υπολογίζουμε τη μέση ειδική θερμότητα και ακολούθως προκύπτει μία νέα τιμή για το T . Επαναλαμβάνουμε την επαναληπτική διαδικασία κατά τα γνωστά μέχρι η διαφορά μεταξύ αρχικής τιμής και υπολογισμένης τιμής του T να είναι περίπου 0.

ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Όταν μια καθαρή ουσία που βρίσκεται σε στερεά κατάσταση υγροποιείται ή μια υγρή ουσία εξατμίζεται υπό σταθερή πίεση η θερμοκρασία δεν μεταβάλλεται παρά το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της διεργασίας μεταφέρεται θερμότητα στην ουσία. Τέτοια θερμικά φαινόμενα ονομάζονται αντίστοιχα λανθάνουσα θερμότητα τήξης και λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης.

Χαρακτηριστικό τέτοιων διεργασιών μετάβασης είναι η συνύπαρξη δύο φάσεων. Σύμφωνα με τον κανόνα των φάσεων σε σύστημα δύο φάσεων με μία ουσία το σύστημα καθορίζεται από μία μεταβλητή. Έτσι η λανθάνουσα θερμότητα που συνοδεύει τη μεταβολή μιας φάσης εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και συνδέεται με τις άλλες ιδιότητες του συστήματος με τη θερμοδυναμική εξίσωση:

$$\Delta H = T \Delta V (dP^{\text{sat}}/dT)$$

Αυτή η εξίσωση ονομάζεται εξίσωση του Clapeyron. Όταν η εξίσωση εφαρμοστεί στην εξάτμιση ενός καθαρού υγρού τότε ο όρος (dP^{sat}/dT) παριστάνει την κλίση της καμπύλης της τάσης ατμών ως προς τη θερμοκρασία, το ΔV τη διαφορά των γραμμομοριακών όγκων του κορεσμένου ατμού και του κορεσμένου υγρού και το ΔH τη λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης. Με τον τρόπο αυτό οι τιμές του ΔH μπορούν να υπολογιστούν από δεδομένα τάσης ατμών ή από ογκομετρικά δεδομένα.

Οι λανθάνουσες θερμότητες μπορούν επίσης να μετρηθούν θερμιδομετρικά. Υπάρχουν επίσης και εμπειρικές συσχετίσεις του ΔH συναρτήσει της θερμοκρασίας. Πολλές φορές όμως δεν υπάρχουν δεδομένα στις θερμοκρασίες ενδιαφέροντος οπότε τότε χρησιμοποιούμε προσεγγιστικές μέθοδοι πρόρρησης των τιμών του ΔH που συνοδεύουν τις μεταβολές φάσεων.

ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Η πιο σημαντική λανθάνουσα θερμότητα είναι αυτή της εξάτμισης για τις περισσότερες πρακτικές εφαρμογές. Σε αυτήν την περίπτωση συνήθως χρησιμοποιούμε πρώτα την εκτίμηση του ΔH στο κανονικό σημείο βρασμού (δηλαδή σε ατμοσφαιρική πίεση) και ακολούθως εκτιμούν το ΔH εξάτμισης σε μία οποιαδήποτε θερμοκρασία.

Μία εξίσωση πρόρρησης του ΔH του κανονικού σημείου βρασμού είναι αυτή που πρότεινε ο Riedel:

$$\frac{\Delta H_n}{T_n R} = \frac{1.092(\ln P_c - 1.013)}{0.930 - T_{r_n}}$$

Η σχέση αυτή είναι μία εμπειρική σχέση και συνήθως οι εμπειρικές εκφράσεις δεν είναι πολύ ακριβείς αλλά σε αυτήν την περίπτωση το σφάλμα σπάνια υπερβαίνει το 5%. Για το νερό η σχέση δίνει το ακόλουθο αποτέλεσμα:

$$\frac{\Delta H_n}{T_n} = R \frac{1.092(\ln 220.55 - 1.013)}{0.930 - 0.577} = 13.56 R = 13.56 * 8.314 * 373.15 = 42065 \text{ Jmol}^{-1}$$

Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε 2334 J/g ενώ η πειραματική τιμή είναι 2257 J/g. Η διαφορά είναι περίπου 3.4%

ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Οι εκτιμήσεις των τιμών της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης ενός καθαρού υγρού σε οποιαδήποτε θερμοκρασία βασίζονται σε μια γνωστή τιμή που αντιστοιχεί σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η γνωστή αυτή τιμή μπορεί να είναι πειραματική ή να έχει υπολογιστεί από την εξίσωση του Riedel. Η μέθοδος που έχει προτείνει ο Watson είναι και η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη:

$$\frac{\Delta H_2}{\Delta H_1} = \left(\frac{1 - T_{r2}}{1 - T_{r1}} \right)^{0.38}$$

ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Παράδειγμα:

Η τιμή της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης του νερού στους 100 °C είναι 2257 J/g. Να υπολογιστεί η τιμή της στους 300 °C.

Λύση:

Εφαρμόζουμε την εξίσωση του Watson με $\Delta H_1 = 2257 \text{ J/g}$, $Tr_1 = 373.15/647.1 = 0.577$, $Tr_2 = 573.15/647.1 = 0.886$ οπότε έχουμε ότι

$$\Delta H_2 = 2257 \left(\frac{1 - 0.886}{1 - 0.577} \right)^{0.38} = 1371 \text{ J / g}$$

Αν δούμε την τιμή από τους πίνακες ατμού βλέπουμε ότι είναι 1406 J/g που είναι σχετικά κοντά στο αποτέλεσμα της εξίσωσης.

ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Στην περίπτωση που στη διεργασία λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση έχουμε επίσης μεταφορά θερμότητας και πιθανόν και θερμοκρασιακές μεταβολές. Αυτό συμβαίνει λόγω των ενεργειακών διαφορών της μοριακής δομής.

Μια χημική αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί με πολλούς τρόπους αλλά η πλήρη καταγραφή και πινακοποίηση αυτών των τρόπων είναι αδύνατη. Ως εκ τούτου είμαστε αναγκασμένοι να υπολογίζουμε τις θερμότητες μιας αντίδρασης με βάση τη θερμότητα της αντίδρασης όταν γίνεται με συγκεκριμένο τρόπο. Με τον τρόπο αυτό ελαχιστοποιούνται τα δεδομένα που απαιτούνται για τον υπολογισμό της θερμότητας αντίδρασης.

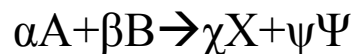
Γενικά είναι περισσότερο βολικό να θεωρείται ότι τα αντιδρώντα και τα προϊόντα μιας χημικής αντίδρασης βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της θερμότητας αντίδρασης είναι αυτή του θερμιδομέτρου ροής. Τα αντιδρώντα εισέρχονται στο θερμιδόμετρο με συγκεκριμένη θερμοκρασία και αντιδρούν. Κατά την αντίδραση παράγεται/απορροφάται θερμότητα και τα αντιδρώντα έχουν διαφορετική θερμοκρασία. Τα προϊόντα ακολούθως οδηγούνται σε ένα άλλο τμήμα όπου ψύχονται στην θερμοκρασία των αντιδρώντων. Η διαδικασία δεν περιλαμβάνει αξονικό έργο και το θερμιδόμετρο είναι έτσι κατασκευασμένο ώστε η μεταβολή της δυναμικής και της κινητικής ενέργειας να είναι 0. Οπότε τότε έχουμε:

$$Q = \Delta H$$

Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η θερμότητα της αντίδρασης είναι ίση με τη μεταβολή της ενθαλπίας της αντίδρασης.

ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Για να διευκολυνθεί η ταξινόμηση δεδομένων ορίζεται η πρότυπη θερμότητα της αντίδρασης:



Ως η μεταβολή της ενθαλπίας που προκύπτει όταν αντιδρούν α γραμμομόρια του A και β γραμμομόρια του B στην πρότυπη κατάσταση τους και σε θερμοκρασία T για να παράγουν χ γραμμομόρια του X και ψ γραμμομόρια του Ψ επίσης στην πρότυπη κατάσταση τους και σε θερμοκρασία T.

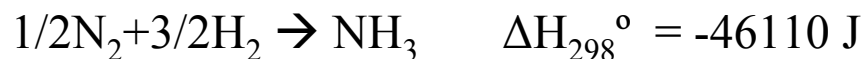
Η πρότυπη κατάσταση είναι μια συγκεκριμένη κατάσταση μιας ουσίας σε θερμοκρασία T και σε καθορισμένες συνθήκες πίεσης, σύστασης και φυσικής κατάστασης.

Επί μακρόν ως πίεση της πρότυπης κατάστασης χρησιμοποιούταν η τιμή 1 atm (101325 Pa) και τα παλαιότερα δεδομένα αναφέρονται στην πίεση αυτή. Σήμερα αντιθέτως χρησιμοποιείται πλέον το 1 bar (10^5 Pa). Όσον αφορά τη σύσταση συνήθως αναφερόμαστε σε καθαρές ουσίες. Η φυσική κατάσταση για τα αέρια είναι το ιδανικό αέριο, ενώ για τα υγρά και τα στερεά είναι η πραγματική κατάσταση στην πίεση της πρότυπης κατάστασης και στη θερμοκρασία του συστήματος.

1. Αέρια : Η καθαρή ουσία σε κατάσταση ιδανικού αερίου και σε πίεση 1 bar.
2. Υγρά και στερεά : Το πραγματικό υγρό ή στερεό σε πίεση 1 bar

ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Οι τιμές των ιδιοτήτων στην πρότυπη κατάσταση δηλώνονται πάντα με το σύμβολο ($^{\circ}$), π.χ. η ειδική θερμότητα της πρότυπης κατάστασης είναι C_p° . Στα αέρια η πρότυπη κατάσταση είναι το ιδανικό αέριο οπότε τότε το C_p° ταυτίζεται με το C_p^{ig} . Όλες οι ιδιότητες της πρότυπης κατάστασης είναι καθορισμένες πλην της θερμοκρασίας και ως εκ τούτου εξαρτώνται μόνο από τη θερμοκρασία. Οι τιμές των θερμότητων των αντιδράσεων που δίνονται στη βιβλιογραφία αναφέρονται σε μια δεδομένη στοιχειομετρία και αυτό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν αλλάζουν οι συντελεστές:



Το σύμβολο ΔH_{298}° δηλώνει ότι η θερμότητα της αντίδρασης είναι η πρότυπη τιμή για τη θερμοκρασία των 298.15 K.

Η ταξινόμηση δεδομένων μόνο για τις πρότυπες θερμότητες αντίδρασης όλων των πιθανών αντιδράσεων δεν είναι καθόλου πρακτική. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται οι πρότυπες θερμότητες σχηματισμού των ενώσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση οι οποίες είναι πιο εύκολο να πινακοποιηθούν. Οι αντιδράσεις σχηματισμού αναφέρονται σε 1 γραμμομόριο της ουσίας που σχηματίζεται.

Οι θερμότητες αντίδρασης μπορούν να υπολογιστούν σε οποιαδήποτε θερμοκρασία από δεδομένα ειδικής θερμότητας αρκεί να είναι γνωστή η τιμή σε μία θερμοκρασία. Οπότε αντί να χρησιμοποιούμε διάφορα βιβλιογραφικά δεδομένα μπορούμε να ανατρέχουμε σε πίνακες που περιλαμβάνουν τιμές για τις πρότυπες θερμότητες σχηματισμού σε μία θερμοκρασία.

ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Όταν μια χημική αντίδραση προέρχεται από το συνδυασμό άλλων αντιδράσεων τότε η πρότυπη θερμότητα της αντίδρασης είναι ίση με το άθροισμα των επιμέρους αντιδράσεων που την αποτελούν. Αυτό ισχύει διότι η μεταβολή της ενθαλπίας είναι ανεξάρτητη της διαδρομής και εξαρτάται από την αρχική και την τελική κατάσταση του συστήματος.

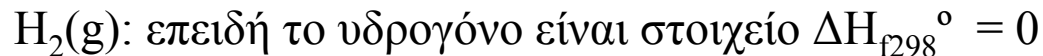
Είναι σημαντικό όταν υπολογίζονται θερμότητες αντιδράσεων να αναφέρονται σαφώς οι καταστάσεις στις οποίες βρίσκονται τα αντιδρώντα και τα προϊόντα (αέρια, υγρή και στερεά κατάσταση). Πολλές φορές όταν υπολογίζονται θερμότητες αντιδράσεων στην πρότυπη κατάσταση κάποιες από τις συμμετέχουσες ουσίες μπορεί να είναι σε διαφορετική φυσική κατάσταση σε σχέση με την κατάσταση που θα ήταν στην πραγματική θερμοκρασία της αντίδρασης. Σε αυτή την περίπτωση θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και η ενθαλπία που απαιτείται για να επέλθει μεταβολή φάσης.

Παράδειγμα:

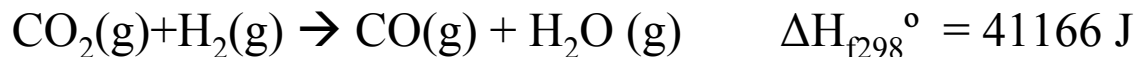
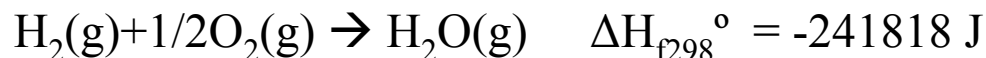
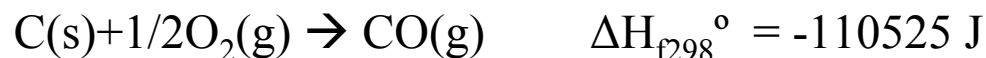
Έστω η αντίδραση $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ στους $25\text{ }^\circ\text{C}$

Η αντίδραση αυτή είναι πολύ συνηθισμένη στη χημική βιομηχανία αν και λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες πολύ υψηλότερες από τους $25\text{ }^\circ\text{C}$. Τα δεδομένα που υπάρχουν όμως αναφέρονται στους $25\text{ }^\circ\text{C}$ και πριν κάνουμε οποιονδήποτε υπολογισμό θα πρέπει να υπολογιστεί η θερμότητα αντίδρασης στη θερμοκρασία αυτή. Επειδή η αντίδραση πραγματοποιείται σε υψηλή θερμοκρασία και όλα τα αντιδρώντα και προϊόντα είναι αέρια, για λόγους ευκολίας μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η πρότυπη κατάσταση στους $25\text{ }^\circ\text{C}$ είναι η κατάσταση του ιδανικού αερίου σε πίεση 1 bar έστω και αν το νερό δεν είναι αέριο στις συνθήκες αυτές. Από τους πίνακες έχουμε:

ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ



Οι παραπάνω εξισώσεις μπορούν γραφούν με τέτοιο τρόπο ώστε το άθροισμά τους να δίνει την επιθυμητή αντίδραση. Οπότε τότε έχουμε:



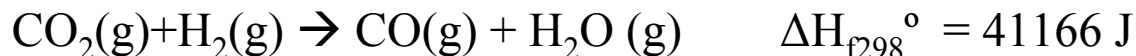
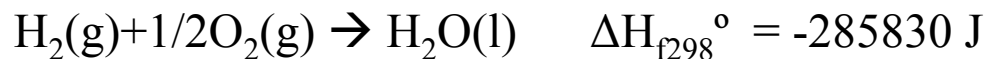
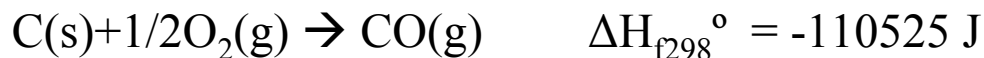
Το αποτέλεσμα αυτό σημαίνει ότι το άθροισμα της ενθαλπίας ενός γραμμομορίου CO και ενός γραμμομορίου H₂O είναι μεγαλύτερο κατά 41166 J από το άθροισμα της ενθαλπίας ενός γραμμομορίου CO₂ και ενός γραμμομορίου H₂ όταν κάθε αντιδρών και κάθε προϊόν θεωρείται καθαρό αέριο σε θερμοκρασία 25 °C σε κατάσταση ιδανικού αερίου και σε πίεση 1 bar.

ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Το παράδειγμα αυτό θεωρεί ότι το νερό είναι αέριο στους 25 °C κάτι το οποίο φυσικά δεν ισχύει. Για ορισμένες ουσίες όπως το νερό υπάρχουν στοιχεία και για την υγρή κατάσταση στους 25 °C και σε πίεση 1 bar επειδή σε αυτήν την κατάσταση είναι υγρές. Υπάρχουν όμως και πάρα πολλές ουσίες για τις οποίες τα δεδομένα είναι μόνο για μία φάση και συχνά χρειάζεται η τιμή για άλλη φάση. Στην περίπτωση αυτή πρέπει να συμπεριληφθεί μία επιπλέον εξίσωση που να εκφράζει την μεταβολή της φυσικής κατάστασης του νερού (από την πρότυπη κατάσταση του υγρού στην πρότυπη κατάσταση του αερίου). Η μεταβολή της ενθαλπίας αυτής της φυσικής διεργασίας είναι ίση με τη διαφορά ανάμεσα στις θερμότητες σχηματισμού νερού στις δύο φάσεις:

$$-241818 - (-285830) = 44012 \text{ J}$$

Αυτή προσεγγιστικά είναι η λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης του νερού στους 25 °C. Τότε για όλη τη διεργασία θα έχουμε:



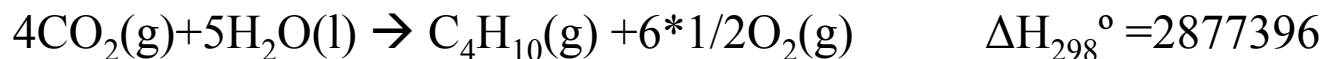
ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Στην πραγματικότητα πολύ λίγες αντιδράσεις σχηματισμού είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν. Για το λόγο αυτό τα δεδομένα από τις αντιδράσεις αυτές υπολογίζονται συνήθως έμμεσα. Μια πολύ συνηθισμένη αντίδραση είναι αυτή της καύσης και πολλές πρότυπες θερμότητες σχηματισμού υπολογίζονται με βάση τις πρότυπες θερμότητες καύσης που μετρούνται πειραματικά. Τα δεδομένα αναφέρονται πάντα σε ένα γραμμομόριο της ουσίας που καίγεται.

Η αντίδραση σχηματισμού του κανονικού βουτανίου είναι μια αντίδραση αδύνατον να πραγματοποιηθεί στην πράξη:



Θεωρητικά όμως αυτή η αντίδραση μπορεί να προέλθει από το συνδυασμό των αντιδράσεων καύσης:



Με τον τρόπο αυτό υπολογίζεται η τιμή της πρότυπης θερμότητας σχηματισμού του κανονικού βουτανίου.

ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Όπως είπαμε η πρότυπες θερμότητες αντιδράσεων συνήθως αναφέρονται με βάση τους 25 °C είναι όμως πολλές φορές σημαντικό να υπολογιστούν οι θερμότητες αντίδρασης και σε άλλες θερμοκρασίες. Αυτό γίνεται με βάση την τιμή της ενθαλπίας στη θερμοκρασία αναφοράς των 25 °C. Η γενική χημική αντίδραση μπορεί να γραφεί ως



όπου τα $|v_i|$ είναι στοιχειομετρικοί συντελεστές και τα A_i παριστάνουν χημικούς τύπους. Η σύμβαση που υιοθετείται για το πρόσημο του v_i είναι

θετικό (+) για τα προϊόντα και αρνητικό (-) για τα αντιδρώντα

Τα v_i μαζί με τα πρόσημά τους ονομάζονται στοιχειομετρικοί συντελεστές.

Με τη βοήθεια αυτής της σύμβασης ο ορισμός της πρότυπης θερμότητας αντίδρασης μπορεί να εκφραστεί μαθηματικά ως εξής:

$$\Delta H^\circ \equiv \sum_i v_i H_i^\circ$$

Το άθροισμα αναφέρεται και στα προϊόντα και στα αντιδρώντα. Η ενθαλπία της πρότυπης κατάστασης μιας χημικής ουσίας είναι ίση με το άθροισμα της θερμότητας σχηματισμού της και των ενθαλπιών πρότυπης κατάστασης των στοιχείων που την συνιστούν. Μπορούμε να θέσουμε αυθαίρετα τις ενθαλπίες της πρότυπης κατάστασης όλων των στοιχείων ίσες με 0 ούτως ώστε να δημιουργηθεί μία βάση δεδομένων, τότε η ενθαλπία πρότυπης κατάστασης κάθε ένωσης εξισώνεται με τη θερμότητα σχηματισμού της.

ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

$$\Delta H^\circ \equiv \sum_i \nu_i H_i^\circ$$

Το άθροισμα αναφέρεται και στα προϊόντα και στα αντιδρώντα. Η ενθαλπία της πρότυπης κατάστασης μιας χημικής ουσίας είναι ίση με το άθροισμα της θερμότητας σχηματισμού της και των ενθαλπιών πρότυπης κατάστασης των στοιχείων που την συνιστούν. Μπορούμε να θέσουμε αυθαίρετα τις ενθαλπίες της πρότυπης κατάστασης όλων των στοιχείων ίσες με 0 ούτως ώστε να δημιουργηθεί μία βάση δεδομένων, τότε η ενθαλπία πρότυπης κατάστασης κάθε ένωσης εξισώνεται με τη θερμότητα σχηματισμού της.

$$\Delta H^\circ = \sum_i \nu_i H_{f_i}^\circ$$

Η παραπάνω σχέση τυποποιεί τη διαδικασία υπολογισμού της πρότυπης θερμότητας μιας αντίδρασης με βάση τις πρότυπες θερμότητες σχηματισμού.

Όσον αφορά τις πρότυπες αντιδράσεις τα αντιδρώντα και τα προϊόντα βρίσκονται πάντα σε πίεση 1 bar. Ως εκ τούτου οι ενθαλπίες πρότυπης κατάστασης εξαρτώνται μόνο από τη θερμοκρασία και έτσι έχουμε ότι:

$$dH_i^\circ = C_{P_i}^\circ dT$$

Πολλαπλασιάζοντας με ν_i και αθροίζοντας για όλα τα αντιδρώντα και τα προϊόντα προκύπτει:

$$\sum_i \nu_i dH_i^\circ = \sum_i \nu_i C_{P_i}^\circ dT$$

ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Επειδή το v_i είναι σταθερό μπορεί να τοποθετηθεί εντός του διαφορικού και τότε έχουμε:

$$\sum_i d(v_i H_i^\circ) = d \sum_i v_i H_i^\circ = \sum_i v_i C_{P_i}^\circ dT \Rightarrow$$
$$d\Delta H^\circ = \Delta C_P^\circ dT$$

Η παραπάνω σχέση είναι η θεμελιώδης εξίσωση που συνδέει τις θερμότητες αντίδρασης με τη θερμοκρασία. Ολοκληρώνοντας παίρνουμε:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT$$

Όπου τα ΔH° και ΔH_0° είναι θερμότητες αντίδρασης σε θερμοκρασίες T και T_0 αντίστοιχα, με T_0 τη θερμοκρασία αναφοράς. Το ολοκλήρωμα υπολογίζεται με χρήση των εμπειρικών εξισώσεων για την ειδική θερμότητα ως προ τη θερμοκρασία.

ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Μέχρι τώρα αναφερθήκαμε σε αντιδράσεις που γίνονται πάντα σε πρότυπη κατάσταση, αλλά αυτό σπάνια συμβαίνει σε βιομηχανικές εφαρμογές. Επιπλέον πολύ συχνά σε βιομηχανικές πραγματικές αντιδράσεις τα αντιδρώντα σπάνια βρίσκονται σε στοιχειομετρική αναλογία, η αντίδραση δεν έχει απόδοση 100% και η θερμοκρασία των προϊόντων διαφέρει. Η κατάσταση δε περιπλέκεται περαιτέρω λόγω της συχνής παρουσίας αδρανών ουσιών και της ταυτόχρονης πραγματοποίησης και άλλων αντιδράσεων. Παρ' όλα αυτά οι υπολογισμοί των θερμοτήτων των πραγματικών αντιδράσεων βασίζονται στις αρχές που αναφέραμε μέχρι τώρα.

Παράδειγμα: Ποια η μέγιστη θερμοκρασία η οποία μπορεί να προκύψει από την καύση του μεθανίου που γίνεται με 20% περίσσεια αέρα; Το μεθάνιο και ο αέρας εισάγονται στο θάλαμο καύσης σε θερμοκρασία 25 °C.

Λύση:

Η αντίδραση καύσης του μεθανίου είναι η εξής:



Για την οποία ισχύει:

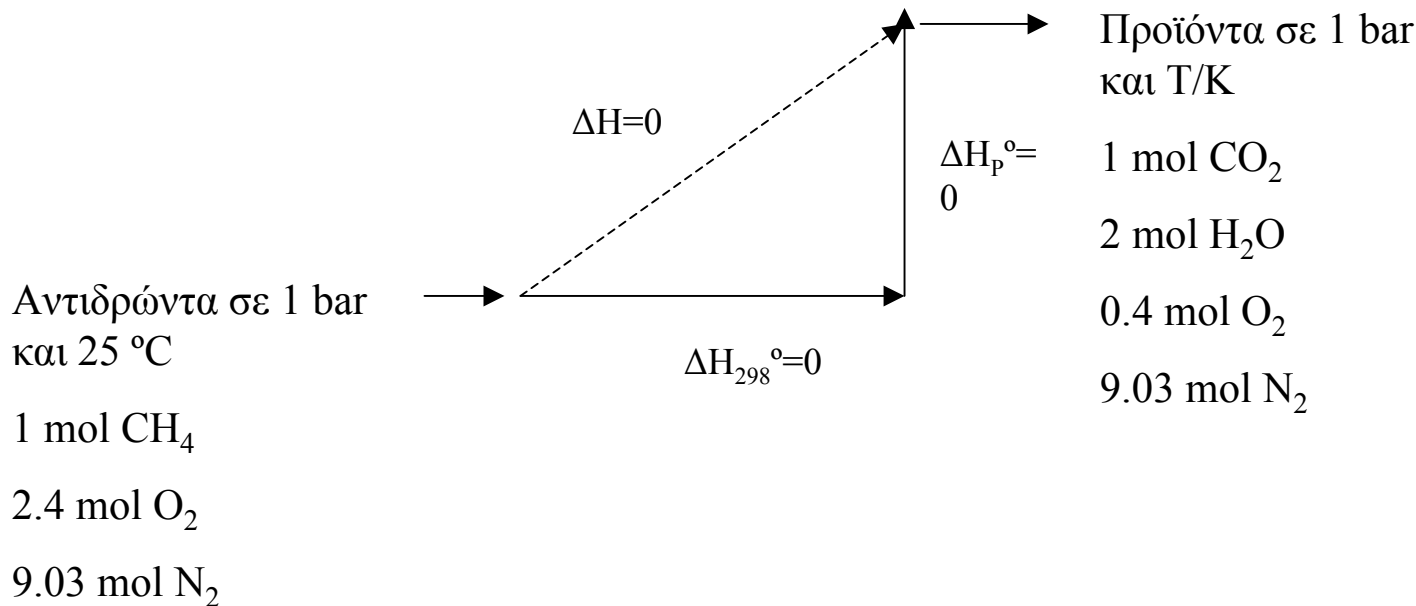
$$\Delta H_{298}^{\circ} = -393509 + 2 * (-241818) - (-74520) = -802625 \text{ J}$$

Στο πρόβλημα αναφέρεται η 'μέγιστη θερμοκρασία', που σημαίνει ότι η αντίδραση πρέπει να

ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

γίνει αδιαβατικά. Η μέγιστη θερμοκρασία μιας αντίδρασης καύσης ονομάζεται και θερμοκρασία θεωρητικής φλόγας. Υποθέτουμε ότι δεν υπάρχει μεταβολή της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας του συστήματος και ότι δεν υπάρχει αξονικό έργο και αφού η διεργασία είναι αδιαβατική από τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο προκύπτει ότι $\Delta H=0$.

Για να υπολογιστεί η τελική θερμοκρασία μπορεί κανείς να χρησιμοποιήσει οποιαδήποτε διαδρομή ανάμεσα στην αρχική και τελική κατάσταση. Επιλέγουμε την κάτωθι διαδρομή:



Όταν οι υπολογισμοί αναφέρονται σε ένα γραμμομόριο μεθανίου που καίγεται οι ποσότητες του οξυγόνου και του αζώτου του αέρα που εισάγονται στο θάλαμο καύσης είναι οι ακόλουθες: 2 mol O₂ + 0.4 mol O₂ σε περίσσεια, $2.4 \cdot 79/21=9.03$ mol N₂.

ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Τα αέρια που εξέρχονται από το θάλαμο καύσης περιέχουν 1 mol CO₂, 2 mol H₂O (g), 0.4 mol O₂, και 9.03 mol N₂.

Αφού η μεταβολή της ενθαλπίας είναι ανεξάρτητη της διαδρομής ισχύει ότι

$$\Delta H_{298}^{\circ} + \Delta H_P^{\circ} = \Delta H = 0$$

Όπου όλες οι ενθαλπίες αναφέρονται σε 1 γραμμομόριο μεθανίου που καίγεται. Η μεταβολή της ενθαλπίας των προϊόντων καθώς θερμαίνονται από 298.15 σε T είναι:

$$\Delta H_P^{\circ} = \langle C_P^{\circ} \rangle_H (T - 298.15)$$

Η ολική ειδική θερμότητα του ρεύματος των προϊόντων $\langle C_P^{\circ} \rangle_H$ ορίζεται ως:

$$\langle C_P^{\circ} \rangle_H = \sum_i n_i \langle C_{P_i}^{\circ} \rangle_H$$

Ο πιο απλός τρόπος υπολογισμού είναι να αθροιστούν οι εξισώσεις της μέσης ειδικής θερμότητας αφού προηγουμένως πολλαπλασιαστούν με τον κατάλληλο αριθμό γραμμομορίων. Επειδή $C=0$ για κάθε αέριο προϊόν (προκύπτει από τους πίνακες με τις σταθερές για την εξίσωση υπολογισμού της ειδικής θερμότητας) έχουμε ότι:

$$\langle C_P^{\circ} \rangle_H = \sum_i n_i \langle C_{P_i}^{\circ} \rangle_H = R \left(\sum_i n_i A_i + \frac{\sum_i n_i B_i}{2} T_o (\tau + 1) + \frac{\sum_i n_i D_i}{\tau T_o^2} \right)$$

ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Συνδυάζοντας τα δεδομένα από τους πίνακες για κάθε αέριο έχουμε ότι:

$$A = \sum_i n_i A_i = 1 * 5.457 + 2 * 3.470 + 0.4 * 3.639 + 9.03 * 3.28 = 43.471$$

$$B = \sum_i n_i B_i = 9.502 \times 10^{-3}$$

$$D = \sum_i n_i D_i = -0.645 \times 10^5$$

Εάν τώρα επιλύσουμε τις εξισώσεις των ενθαλιπών ως προς T τότε έχουμε ότι:

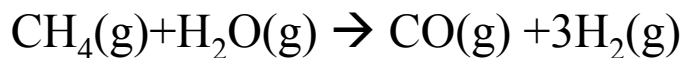
$$T=298.15- (\Delta H_{298}^{\circ}/<C_P^{\circ}>_H)$$

Ο τρόπος επίλυσης της εξίσωσης είναι και σε αυτή την περίπτωση επαναληπτικός. Αρχικώς θέτουμε μία τιμή για τη θερμοκρασία μεγαλύτερη από 298.15 K, υπολογίζουμε τη μέση ειδική θερμότητα, αντικαθιστούμε στην εξίσωση και επαναυπολογίζουμε την τιμή της θερμοκρασίας. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι συγκλίσεως στην τελική τιμή, η οποία στην περίπτωση του παραδείγματος είναι T=2066 K ή T=1793 °C.

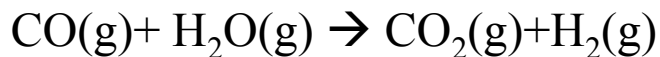
ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Παράδειγμα:

Μια μέθοδος παρασκευής ‘αερίου σύνθεσης’ (μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο) είναι η καταλυτική αναμόρφωση του μεθανίου με υδρατμούς σε υψηλή θερμοκρασία και σε ατμοσφαιρική πίεση:



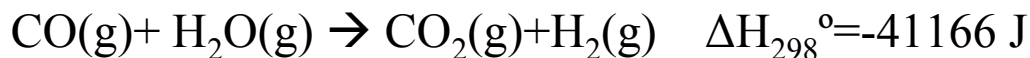
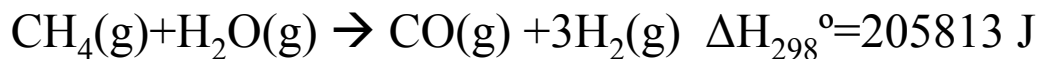
Η μόνη άλλη αντίδραση που πραγματοποιείται σε αρκετά μεγάλη έκταση είναι η ακόλουθη:



Αν η αναλογία των αντιδρώντων είναι 2 mol υδρατμού για 1 mol μεθανίου και αν η θερμότητα που μεταφέρεται στον αντιδραστήρα είναι τόση, ώστε τα προϊόντα να έχουν θερμοκρασία 1300 K, τότε το μεθάνιο αντιδρά πλήρως και το ρεύμα των προϊόντων περιέχει 17.4% mol CO. Αν τα αντιδρώντα προθερμαίνονται στους 600 K, να υπολογιστεί το ποσό της θερμότητας που πρέπει να μεταφερθεί στον αντιδραστήρα.

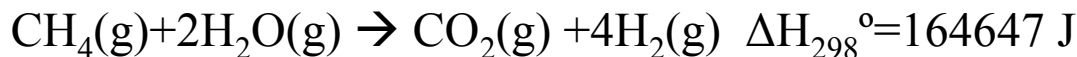
Λύση:

Οι πρότυπες θερμότητες των δύο αντιδράσεων στους 298.15 υπολογίζονται πάλι με βάση τα δεδομένα πινάκων.

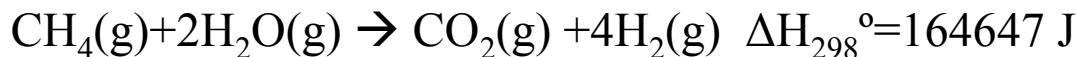
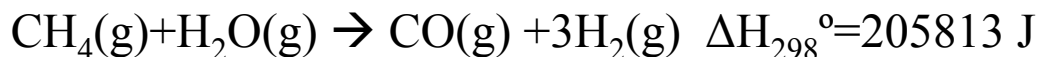


ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Οι δύο αυτές αντιδράσεις είναι δυνατόν να προστεθούν και να δώσουν μία τρίτη αντίδραση:



Δύο οποιεσδήποτε αντιδράσεις από αυτές που αναφέρθηκαν παραπάνω δημιουργούν ένα ανεξάρτητο ζεύγος. Η Τρίτη αντίδραση είναι εξαρτημένη αφού προέρχεται από το συνδυασμό των άλλων δύο. Για λόγους ευκολίας επιλέγονται λοιπόν οι δύο αντιδράσεις :



Αρχικά υπολογίζουμε το κλάσμα του μεθανίου που μετατρέπεται σε καθεμία από τις ανωτέρω αντιδράσεις. Οι υπολογισμοί αναφέρονται στο ένα γραμμομόριο μεθανίου και στα δύο γραμμομόρια ατμού που εισάγονται στον αντιδραστήρα. Αν στην 1η αντίδραση αντιδρούν χ γραμμομόρια μεθανίου τότε στην 2η αντίδραση θα αντιδρούν $1-\chi$ γραμμομόρια μεθανίου. Οπότε για το σύστημα έχουμε:

$$\text{CO}: \chi$$

$$\text{H}_2: 3\chi + 4(1-\chi) = 4 - \chi$$

$$\text{CO}_2: 1 - \chi$$

$$\text{H}_2\text{O}: 2 - \chi - 2(1 - \chi) = \chi$$

Σύνολο 5 γραμμομόρια προϊόντων

ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Το γραμμομοριακό κλάσμα του CO στο ρεύμα των προϊόντων είναι $\chi/5=0.174$ όπου $\chi=0.870$. Βάση αυτού αντιδρούν στην 1η αντίδραση 0.87 και στην 2η αντίδραση 0.13 γραμμομόρια μεθανίου. Τα ποσά κάθε ουσίας στο ρεύμα των προϊόντων είναι

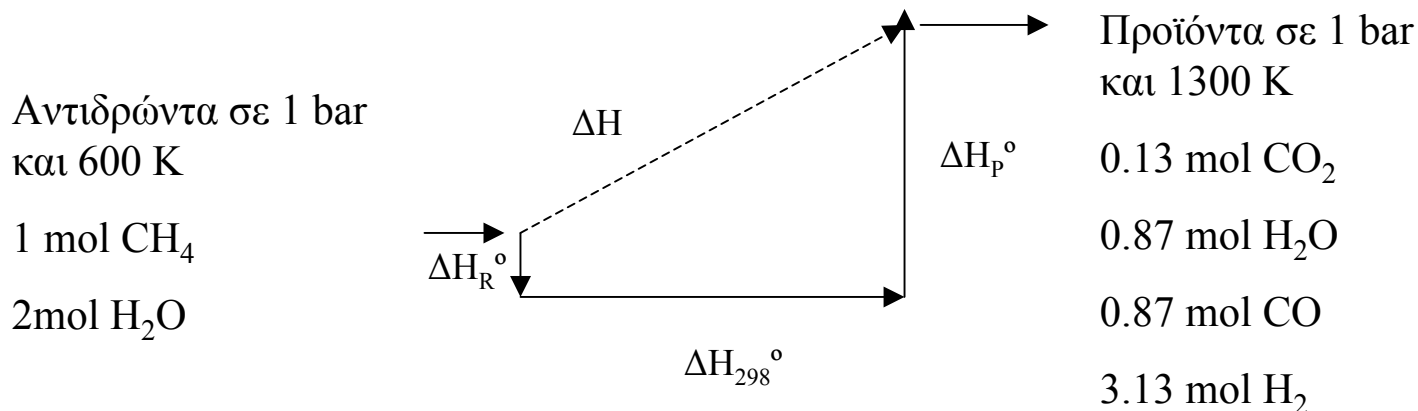
$$\text{CO: } \chi=0.87$$

$$\text{H}_2: 4-\chi=3.13$$

$$\text{CO}_2: 1-\chi=0.13$$

$$\text{H}_2\text{O: } \chi-0.87$$

Στο στάδιο αυτό για υπολογιστικούς λόγους επιλέγουμε μία διαδρομή που να οδηγεί από τα αντιδρώντα στα προϊόντα από τους 600 K στους 1300 K. Εφόσον υπάρχουν δεδομένα για τις πρότυπες θερμότητες των αντιδράσεων στους 25 °C, η πιο χρηστική διαδρομή θα πρέπει να περιλαμβάνει τις αντιδράσεις στους 25 °C. Μια τέτοια διαδρομή είναι η ακόλουθη.



ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Για τον υπολογισμό του ΔH_{298}° θα πρέπει να λάβουμε υπόψη και τις δύο αντιδράσεις που έχουμε επιλέξει. Στην 1η αντίδραση αντιδρούν 0.87 γραμμομόρια μεθανίου, και στη 2η 0.13 οπότε:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 0.87 \cdot 205813 + 0.13 \cdot 164647 = 200460 \text{ J}$$

Η μεταβολή της ενθαλπίας των αντιδρώντων, καθώς ψύχονται από τους 600 K στους 298.15 K είναι:

$$\Delta H_R^{\circ} = \left(\sum_i n_i \langle C_{P_i}^{\circ} \rangle_H \right) * (298.15 - 600)$$

Οι τιμές της μέσης ειδικής θερμότητας/R για το μεθάνιο και το νερό υπολογίζονται με βάση την εμπειρική σχέση και το ολοκλήρωμα και είναι για το μεν μεθάνιο 5.3272 και για το δε νερό 4.1888 οπότε

$$\Delta H_R^{\circ} = 8.314 \cdot (1 \cdot 5.3272 + 2 \cdot 4.1888) \cdot (298.15 - 600) = -34390 \text{ J}$$

Η μεταβολή της ενθαλπίας των προϊόντων καθώς θερμαίνονται τότε από τους 298.15 K στους 1300 K υπολογίζεται με τον ίδιο τρόπο και προκύπτει ότι

$$\Delta H_P^{\circ} = 161940 \text{ J}$$

Έτσι έχουμε για το σύνολο της διεργασίας $\Delta H = -34390 + 200460 + 161940 = 328010 \text{ J}$

Επειδή πρόκειται για διεργασία σταθεροποιημένης ροής δεν υφίσταται αξονικό έργο, και η μεταβολή της κινητικής και δυναμικής ενέργειας είναι ίση με 0 και άρα $Q = \Delta H = 328010 \text{ J}$

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Μέχρι στιγμής είδαμε ότι η ενέργεια διατηρείται και μετασχηματίζεται. Ο 1ος νόμος ουσιαστικά δηλώνει ότι η ενέργεια διατηρείται σε κάθε διεργασία, πλην όμως δεν επιβάλλει προς ποια κατεύθυνση θα κινηθεί η διεργασία. Διαισθητικά όμως γνωρίζουμε ότι υπάρχει περιορισμός ως προς ποια κατεύθυνση θα κινηθεί μία διεργασία. Η περιγραφή αυτών των φαινομένων γίνεται με την εφαρμογή του 2ου θερμοδυναμικού νόμου.

Ο 2ος νόμος μπορεί να κατανοηθεί καλύτερα επικεντρώνοντας στις διαφορές μεταξύ έργου και θερμότητας. Στον 1ο νόμο έργο και θερμότητα φαίνονται να είναι ποσοτικά ισοδύναμα μεγέθη, υπάρχουν όμως ποιοτικές διαφορές. Το μεν έργο δύναται να μετατραπεί κατά 100% σε οποιαδήποτε μορφή ενέργειας (μηχανική, ηλεκτρική, δυναμική, κλπ.), ενώ αυτό δεν συμβαίνει με τη θερμότητα. Δυστυχώς η πλήρης μετατροπή της θερμότητας σε έργο είναι αδύνατη και παρά τις μέχρι τώρα βελτιώσεις των μηχανημάτων που χρησιμοποιούνται ο συντελεστής απόδοσης σπανίως αγγίζει το 40%. Είναι λοιπόν φανερό ότι η θερμότητα δεν είναι τόσο χρήσιμη μορφή ενέργειας, όσο είναι το έργο και αυτή είναι η ποιοτική διαφορά.

Εμπειρικά είναι γνωστό ότι η θερμότητα μεταφέρεται πάντοτε από το θερμότερο στο ψυχρότερο και αυτό το γεγονός επιτρέπει μία εναλλακτική διατύπωση του 2ου νόμου:

1. Καμία συσκευή δεν μπορεί να λειτουργήσει με τέτοιο τρόπο ώστε το μοναδικό της αποτέλεσμα (στο σύστημα και στο περιβάλλον) να είναι η πλήρης μετατροπή της θερμότητας που απορροφάται από ένα σύστημα σε έργο που παράγεται από το σύστημα.
2. Δεν είναι δυνατή μία διεργασία το μοναδικό αποτέλεσμα της οποίας να είναι η μεταφορά θερμότητας από ένα χαμηλότερο θερμοκρασιακό επίπεδο σε ένα υψηλότερο.

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Η πρώτη διατύπωση δεν αποκλείει τη μετατροπή της θερμότητας σε έργο, δηλώνει όμως ότι μια τέτοια μετατροπή επηρεάζει τόσο το σύστημα όσο και το περιβάλλον. Ως παράδειγμα ας θεωρήσουμε ένα σύστημα που αποτελείται από ένα ιδανικό αέριο σε μια διάταξη εμβόλου-κυλίνδρου και εκτονώνεται αντιστρεπτά υπό σταθερή θερμοκρασία. Το έργο υπολογίζεται από το ολοκλήρωμα του γινομένου PdV ενώ αφού έχουμε ιδανικό αέριο $\Delta U=0$. Από τον 1ο νόμο είναι προφανές ότι η θερμότητα που απορροφά το αέριο από το περιβάλλον είναι ίση με το έργο που παράγεται από την αντιστρεπτή εκτόνωση του αερίου. Εκ πρώτης όψεως αυτό φαίνεται να αντιβαίνει στην 1η διατύπωση του 2ου θερμοδυναμικού νόμου επειδή σε σχέση με το περιβάλλον το μόνο αποτέλεσμα είναι η πλήρης μετατροπή της θερμότητας σε έργο. Όμως σύμφωνα με τη διατύπωση αυτή δε θα πρέπει να υπάρχει καμία μεταβολή στο σύστημα κάτι που δε συμβαίνει. Η διεργασία έχει έναν ακόμα περιορισμό: η πίεση του αερίου πολύ σύντομα εξισώνεται με αυτή του περιβάλλοντος οπότε και η διεργασία σταματά. Ως εκ τούτου με τη διεργασία αυτή είναι αδύνατη η συνεχής παραγωγή έργου από θερμότητα. Εάν δε αποκατασταθεί η αρχική κατάσταση του συστήματος απαιτείται να δοθεί στο σύστημα μία ποσότητα έργου τουλάχιστον ίση με το έργο που παράγεται κατά την εκτόνωση, και να αποδοθεί θερμότητα στο περιβάλλον. Κατά τον τρόπο αυτό η συνολική παραγωγή έργου είναι ίση με το μηδέν. Η πρώτη διατύπωση του 2ου θερμοδυναμικού νόμου μπορεί να εκφραστεί εναλλακτικά ως εξής:

Η θερμότητα που απορροφάται από ένα σύστημα είναι αδύνατο να μετατραπεί πλήρως με μία κυκλική διεργασία σε έργο που παράγεται από το σύστημα.

Ο όρος κυκλική υποδηλοί ότι το σύστημα θα πρέπει να επιστρέψει σταδιακά στην αρχική του κατάσταση.

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Ο 2ος νόμος δεν αποκλείει την παραγωγή έργου από τη θερμότητα αλλά θέτει ένα όριο στο ποσοστό θερμότητας που μπορεί να μετατραπεί σε έργο σε μία κυκλική διεργασία. Η μερική μετατροπή της θερμότητας σε έργο είναι η βάση όλης της εμπορικής παραγωγής ισχύος. Το ζητούμενο είναι η ποσοτικοποίηση της απόδοσης αυτής της μετατροπής θερμότητας σε έργο.

Η κλασική προσέγγιση του του 2ου νόμου βασίζεται σε μία μακροσκοπική μελέτη των ιδιοτήτων ανεξάρτητα από το τι συμβαίνει στη δομή της ύλης και τη συμπεριφορά των μορίων. Η προσέγγιση αυτή προέκυψε από τη μελέτη της θερμικής μηχανής, μιας συσκευής ή μηχανής που παράγει έργο από τη θερμότητα σε μια κυκλική διεργασία. Τυπικό παράδειγμα είναι η μονάδα παραγωγής ισχύος που λειτουργεί με ατμό. Σε μια τέτοια μονάδα ο κύκλος στην απλή του μορφή αποτελείται από τα εξής στάδια:

A) Νερό στην υγρή κατάσταση και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος οδηγείται με τη βοήθεια αντλίας σε βραστήρα σε υψηλή πίεση.

B) Στο νερό του βραστήρα μεταφέρεται θερμότητα από καύσιμο μετατρέποντας το νερό σε υδρατμό υψηλής θερμοκρασίας στην πίεση του βραστήρα.

Γ) Ενέργεια μεταφέρεται από τον υδρατμό στο περιβάλλον με τη μορφή αξονικού έργου ή έργου ατράκτου με τη βοήθεια μιας συσκευής (π.χ. ένας στρόβιλος) στην οποία ο υδρατμός εκτονώνεται σε χαμηλότερη πίεση και θερμοκρασία.

Δ) Ο υδρατμός που εξέρχεται από το στρόβιλο συμπυκνώνεται σε χαμηλή θερμοκρασία και πίεση, μεταφέροντας θερμότητα στο νερό ψύξης και ολοκληρώνοντας έτσι τον κύκλο.

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Η απορρόφηση της θερμότητας σε υψηλή θερμοκρασία, η απομάκρυνση της θερμότητας σε χαμηλή θερμοκρασία και η παραγωγή έργου είναι τα βασικά στάδια όλων των θερμικών μηχανών. Γενικά είναι βολικό να θεωρήσουμε ότι υπάρχουν δεξαμενές θερμότητας οι οποίες είναι φανταστικά σώματα που έχουν τη δυνατότητα να απορροφούν ή να αποβάλουν άπειρες ποσότητες θερμότητας δίχως να μεταβάλλεται η θερμοκρασία τους. Κατά τη λειτουργία μιας θερμικής μηχανής το ρευστό απορροφά θερμότητα Q_H από μια δεξαμενή υψηλότερης θερμοκρασίας, παράγει ολικό έργο W , αποβάλλει θερμότητα Q_C , και επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση. Οπότε εφαρμόζοντας τον 1ο νόμο έχουμε:

$$W = Q_H - Q_C$$

Ο συντελεστής θερμικής απόδοσης της μηχανής ορίζεται ως εξής:

$$\eta = \text{ολικό έργο που παράγεται} / \text{θερμότητα που εισάγεται}$$

Οπότε έχουμε

$$\eta = W/Q_H = (Q_H - Q_C)/Q_H = 1 - Q_C/Q_H$$

Στις ανωτέρω εξισώσεις χρησιμοποιούμε **απόλυτες τιμές** για τη θερμότητα και το έργο. Το η γίνεται 100% (ίσο με τη μονάδα) όταν μηδενίζεται το Q_C . Δεν έχει κατασκευαστεί ποτέ θερμική μηχανή με συντελεστή θερμικής απόδοσης 100%. Μια ποσότητα θερμότητας απορρίπτεται πάντοτε στη ψυχρή δεξαμενή. Γεννάται λοιπόν το ερώτημα το τι είναι αυτό που καθορίζει το ανώτερο όριο του συντελεστή θερμικής απόδοσης. Ο συντελεστής αυτός θα πρέπει να εξαρτάται από το κατά πόσο είναι αντιστρεπτή η διεργασία.

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Η μηχανή Carnot είναι μία θερμική μηχανή που λειτουργεί τελείως αντιστρεπτά. Τα χαρακτηριστικά αυτής της μηχανής περιγράφηκαν αρχικά από τον Nicolas Leonard Sadi Carnot το 1824, και ουσιαστικά έκτοτε ξεκίνησε η σύγχρονη μελέτη της θερμοδυναμικής. Τα 4 στάδια που αποτελούν τον κύκλο Carnot είναι τα εξής:

1. Ένα σύστημα που βρίσκεται αρχικά σε θερμική ισορροπία με μία ψυχρή δεξαμενή σε θερμοκρασία T_C υφίσταται μία αντιστρεπτή αδιαβατική διεργασία που ανυψώνει τη θερμοκρασία του στη θερμοκρασία μίας θερμικής δεξαμενής T_H .
2. Ενώ το σύστημα εξακολουθεί να βρίσκεται σε επαφή με τη θερμική δεξαμενή σε θερμοκρασία T_H , υφίσταται μία αντιστρεπτή ισόθερμη διεργασία κατά την οποία απορροφάται θερμότητα από τη θερμική δεξαμενή.
3. Το σύστημα υφίσταται μία αντιστρεπτή αδιαβατική διεργασία σε κατεύθυνση αντίθετη από αυτή του 1ου σταδίου, με αποτέλεσμα και η θερμοκρασία του να γίνει ίση με την αρχική, T_C .
4. Ενώ το σύστημα εξακολουθεί να είναι σε επαφή με τη ψυχρή δεξαμενή σε θερμοκρασία T_C , υφίσταται μία αντιστρεπτή ισόθερμη διεργασία σε κατεύθυνση αντίθετη από αυτή του 2ου σταδίου, κατά την οποία απορρίπτει θερμότητα Q_C στη ψυχρή δεξαμενή και επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση.

Μια μηχανή Carnot λειτουργεί ανάμεσα σε δυο δεξαμενές θερμότητας με τέτοιο τρόπο ώστε η διεργασία απορρόφησης θερμότητας να πραγματοποιείται στη σταθερή θερμοκρασία του θερμού δοχείου, ενώ η διαδικασία απόρριψης της θερμότητας να πραγματοποιείται στη σταθερή θερμοκρασία του ψυχρού δοχείου.

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Οποιαδήποτε αντιστρεπτή μηχανή λειτουργεί ανάμεσα σε δύο δεξαμενές θερμότητας είναι μηχανή Carnot. Μια μηχανή που λειτουργεί με διαφορετικό κύκλο θα πρέπει αναγκαστικά να μεταφέρει θερμότητα ανάμεσα σε πεπερασμένες θερμοκρασιακές διαφορές και για το λόγο αυτό δεν είναι δυνατό να είναι αντιστρεπτή. Μια μηχανή Carnot μπορεί να λειτουργήσει και αντίστροφα, εφόσον είναι αντιστρεπτή. Σε αυτήν την περίπτωση ο κύκλος διανύεται στην αντίθετη κατεύθυνση και μετατρέπεται έτσι σε έναν αντιστρεπτό κύκλο ψύξης για τον οποίο οι θερμοτητες και το έργο είναι τα ίδια με την κανονική μηχανή Carnot αλλά με κατεύθυνση αντίθετη.

Το θεώρημα του Carnot δηλώνει ότι για δύο συγκεκριμένες δεξαμενές θερμότητας δεν υπάρχει καμία μηχανή με υψηλότερο συντελεστή απόδοσης από τη μηχανή Carnot.

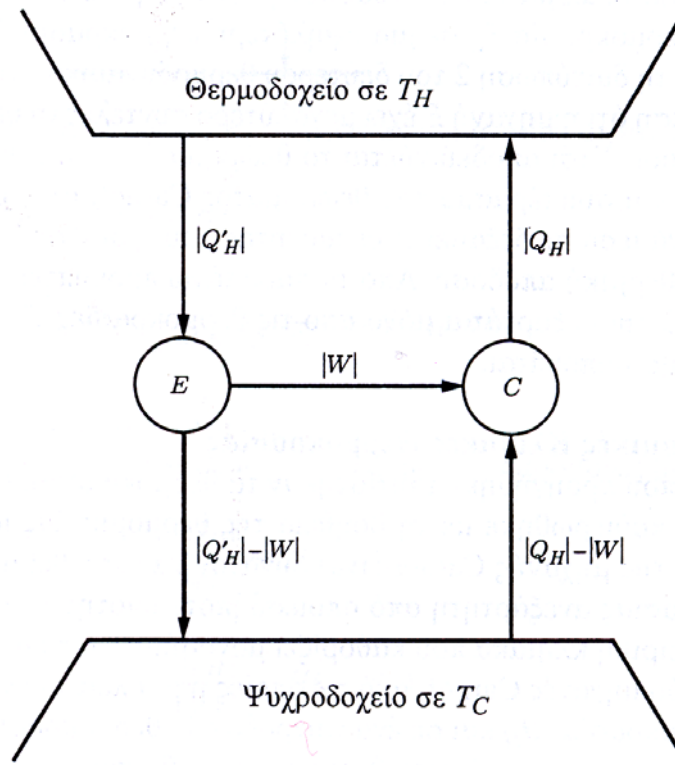
Απόδειξη:

Έστω ότι υπάρχει μηχανή E με μεγαλύτερο συντελεστή θερμικής απόδοσης από τη μηχανή Carnot για τις ίδιες δεξαμενές θερμότητας, η οποία απορροφά θερμότητα Q_H' παράγει έργο W , και αποβάλλει θερμότητα $Q_H' - W$. Οπότε ισχύει η ακόλουθη ανισότητα:

$$\frac{W}{Q_H'} > \frac{W}{Q_H} \Rightarrow Q_H > Q_H'$$

Έστω τώρα ότι η μηχανή οδηγεί τη μηχανή Carnot αντίστροφα και την κάνει να λειτουργεί σαν ψυγείο.

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ



Για το συνδυασμό μηχανής-ψυγείου η ολική θερμότητα που απομακρύνεται από το ψυχρό δοχείο είναι:

$$Q_H - W - (Q'_H - W) = Q_H - Q'_H$$

Η ολική θερμότητα που μεταφέρεται στο θερμό δοχείο είναι επίσης $Q_H - Q'_H$. Προκύπτει λοιπόν ότι το μόνο αποτέλεσμα του συνδυασμού μηχανής ψυγείου είναι η μεταφορά θερμότητας από τη θερμοκρασία του ψυγείου σε μια υψηλότερη θερμοκρασία. Αυτό όμως έρχεται σε αντίθεση με τη διατύπωση του 2ου θερμοδυναμικού νόμου, και άρα η υπόθεση,

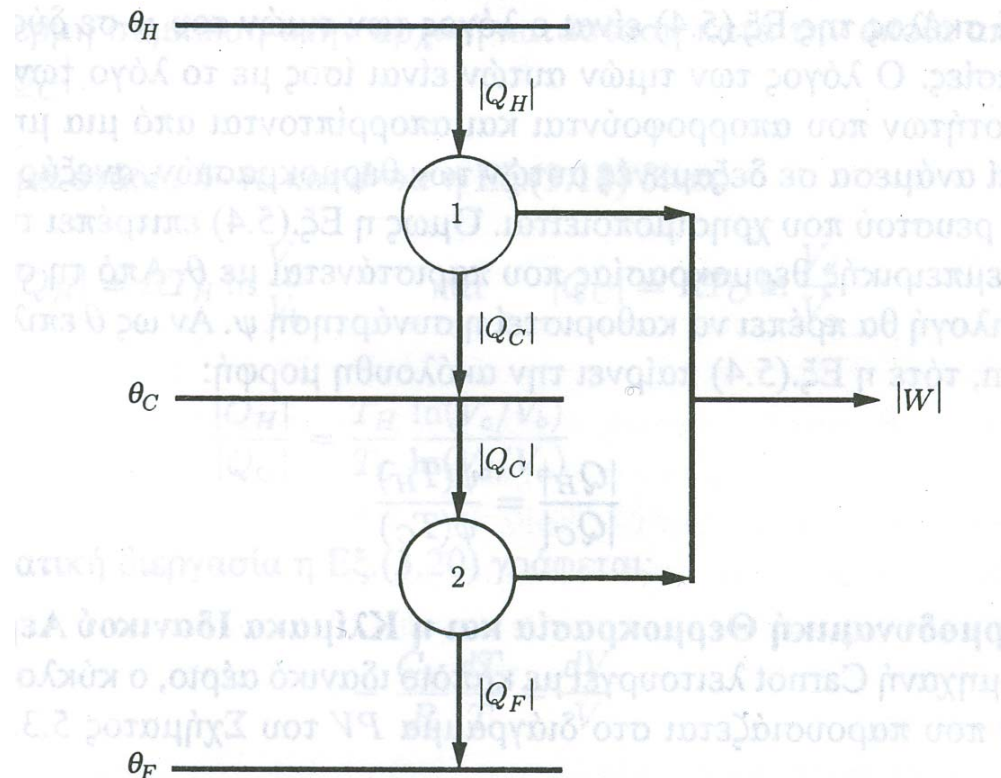
2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Ότι η μηχανή έχει μεγαλύτερο συντελεστή απόδοσης από τη μηχανή Carnot δεν ισχύει.

Παρόμοια αποδεικνύεται και ένα συμπέρασμα του θεωρήματος Carnot: όλες οι μηχανές Carnot που λειτουργούν ανάμεσα σε δεξαμενές θερμότητας που έχουν τις ίδιες δύο θερμοκρασίες έχουν την ίδια θερμική απόδοση. Ήτοι, η θερμική απόδοση μιας μηχανής Carnot εξαρτάται μόνο από τις θερμοκρασίες του θερμού και του ψυχρού δοχείου και όχι από το ρευστό που χρησιμοποιείται.

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Αρχικά ορίσαμε τη θερμοκρασιακή κλίμακα Kelvin με τη βοήθεια της θερμομετρίας ιδανικού αερίου. Μπορούμε όμως τώρα να χρησιμοποιήσουμε τη μηχανή Carnot ούτως ώστε να εισάγουμε μία θερμοδυναμική κλίμακα θερμοκρασίας ανεξάρτητη από οποιεσδήποτε ιδιότητες. Έστω θ η θερμοκρασία σε κάποια εμπειρική κλίμακα που καθορίζει μονοσήμαντα τα θερμοκρασιακά επίπεδα. Ας πάρουμε τώρα δύο μηχανές Carnot εκ των οποίων η μία λειτουργεί ανάμεσα σε ένα θερμοδοχείο θερμοκρασίας θ_H και ένα ψυχοδοχείο θερμοκρασίας θ_C , ενώ η άλλη λειτουργεί ανάμεσα στο ψυχοδοχείο θερμοκρασίας θ_C και σε μια ψυχρότερη δεξαμενή θερμοκρασίας θ_F .



2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Οι δύο μηχανές Carnot λειτουργούν ταυτόχρονα και πρακτικά αποτελούν μία τρίτη μηχανή Carnot που απορροφά θερμότητα $|Q_H|$ από τη δεξαμενή θερμοκρασίας θ_H και αποβάλλει θερμότητα $|Q_F|$ στη δεξαμενή θερμοκρασίας θ_F . Σύμφωνα με το θεώρημα Carnot ο συντελεστής θερμικής απόδοσης της 1ης μηχανής είναι συνάρτηση των θ_H και θ_C :

$$\eta = 1 - (|Q_C| / |Q_H|) = \varphi(\theta_H, \theta_C) \rightarrow$$

$$(|Q_H| / |Q_C|) = 1 / (1 - \varphi(\theta_H, \theta_C)) = f(\theta_H, \theta_C)$$

Όπου το f είναι μία άγνωστη συνάρτηση.

Για τη δεύτερη και την τρίτη μηχανή ισχύουν εξισώσεις παρόμοιας μορφής

$$|Q_C| / |Q_F| = f(\theta_C, \theta_F)$$

και

$$|Q_H| / |Q_F| = f(\theta_H, \theta_F)$$

Διαιρώντας τη δεύτερη εξίσωση με την πρώτη προκύπτει ότι:

$$Q_H / |Q_C| = f(\theta_H, \theta_F) / f(\theta_C, \theta_F)$$

Με μία προσεκτική παρατήρηση των ανωτέρω εξισώσεων μπορούμε να δούμε ότι είναι δυνατή η αυθαίρετη απάλειψη του θ_F δίνοντας το εξής αποτέλεσμα:

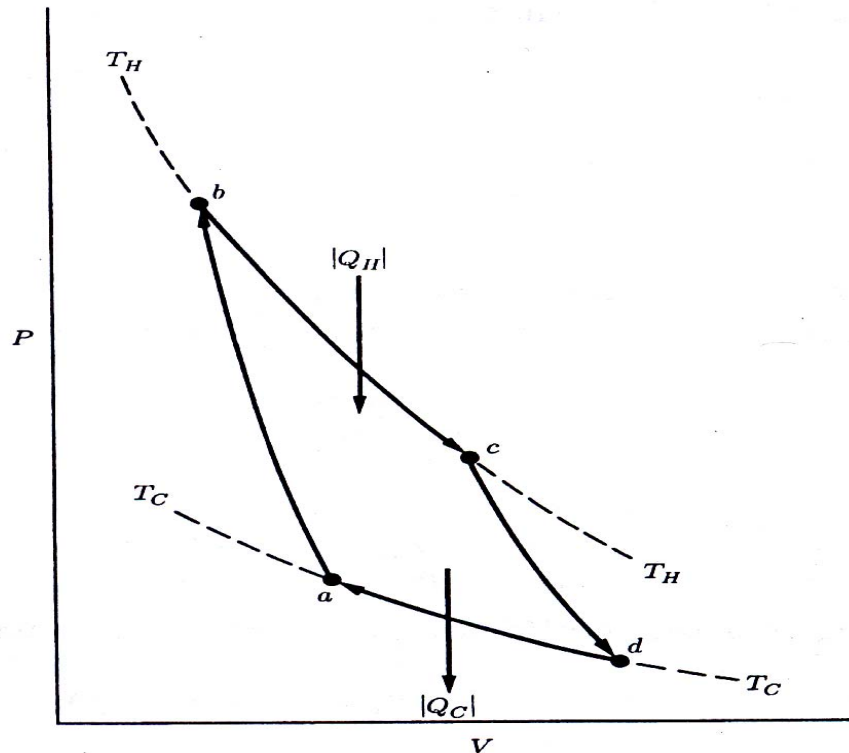
$$Q_H / |Q_C| = \psi(\theta_H) / \psi(\theta_C)$$

Με το ψ να είναι άλλη μία άγνωστη συνάρτηση.

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Προκύπτει λοιπόν ότι ο λόγος των τιμών του ψ σε δύο θερμοδυναμικές θερμοκρασίες είναι ίσος με το λόγο των απολύτων τιμών των θερμοτήτων που απορροφούνται και απορρίπτονται από μία μηχανή Carnot που λειτουργεί ανάμεσα σε δεξαμενές αυτών των θερμοκρασιών ανεξάρτητα από τις ιδιότητες των ρευστών που χρησιμοποιούνται. Είναι εμφανές ότι η εξίσωση της μηχανής Carnot επιτρέπει την αυθαίρετη επιλογή της εμπειρικής θερμοκρασίας που παριστάνεται με θ .

Όταν μία μηχανή Carnot λειτουργεί με κάποιο ιδανικό αέριο, ο κύκλος λειτουργίας έχει την εξής μορφή σε διάγραμμα PV.



2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Ο κύκλος αυτός αποτελείται από 4 αντιστρεπτά στάδια:

A) $a \rightarrow b$ Αδιαβατική συμπίεση μέχρι να αυξηθεί η θερμοκρασία από T_C σε T_H .

B) $b \rightarrow c$ Ισόθερμη εκτόνωση έως ένα αυθαίρετο σημείο c κατά την οποία απορροφάται θερμότητα $|Q_H|$.

Γ) $c \rightarrow d$ Αδιαβατική εκτόνωση μέχρι να μειωθεί η θερμοκρασία σε T_C .

Δ) $d \rightarrow a$ Ισόθερμη συμπίεση στην αρχική κατάσταση κατά την οποία αποβάλλεται θερμότητα $|Q_C|$.

Για τα ισόθερμα στάδια $b \rightarrow c$ και $d \rightarrow a$ ξέρουμε ότι:

$$|Q_H| = RT_H \ln(V_c/V_b) \quad \text{και} \quad |Q_C| = RT_C \ln(V_d/V_a) \quad \text{οπότε}$$

$$|Q_H|/|Q_C| = T_H \ln(V_c/V_b) / (T_C \ln(V_d/V_a))$$

Για μία αδιαβατική διεργασία έχουμε ότι:

$$-(C_v/R)dT/T = dV/V$$

Με ολοκλήρωση για το στάδιο $a \rightarrow b$ προκύπτει

$$\int_{T_C}^{T_H} \frac{C_v}{R} \frac{dT}{T} = \ln \frac{V_a}{V_b}$$

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Και με παρόμοιο τρόπο για το στάδιο $c \rightarrow d$

$$\int_{T_C}^{T_H} \frac{C_v}{R} \frac{dT}{T} = \ln \frac{V_d}{V_c}$$

Εφόσον τα δύο σκέλη των εξισώσεων είναι ίσα, θα ισχύει:

$$\ln(V_a/V_b) = \ln(V_d/V_c) \text{ και}$$

$$\ln(V_c/V_b) = \ln(V_d/V_a)$$

Οπότε έχουμε ότι

$$|Q_H|/|Q_C| = T_H/T_C$$

Από τη σύγκριση του αποτελέσματος αυτού με τα αποτελέσματα που εξάγαμε από το σύστημα των δύο μηχανών Carnot προκύπτει η απλούστερη μορφή της συνάρτησης ψ , ($\psi(T)=T$). Η θερμοκρασιακή κλίμακα Kelvin που βασίζεται στις ιδιότητες των ιδανικών αερίων είναι μία θερμοδυναμική κλίμακα ανεξάρτητη από τα χαρακτηριστικά οποιασδήποτε ουσίας. Χρησιμοποιώντας τον ορισμό του συντελεστή απόδοσης έχουμε ότι:

$$\eta = 1 - T_H/T_C$$

Αυτές οι δύο εξισώσεις είναι γνωστές ως εξισώσεις Carnot. Η μικρότερη δυνατή τιμή του $|Q_C|$ είναι 0, ενώ η αντίστοιχη τιμή του T_C είναι το απόλυτο 0 της κλίμακας Kelvin. Σε μία τέτοια περίπτωση ο συντελεστής απόδοσης είναι ίσος με 1. Επειδή όμως αυτό δεν γίνεται να συμβεί ο συντελεστής απόδοσης μίας θερμικής μηχανής είναι πάντα μικρότερος από 1.

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Στην πράξη τα διαθέσιμα ψυχροδοχεία είναι η ατμόσφαιρα, οι λίμνες, τα ποτάμια και οι ωκεανοί για τα οποία $T_C=300\text{ K}$. Τα διαθέσιμα θερμοδοχεία είναι φούρνοι, όπου η θερμοκρασία διατηρείται με την καύση κάποιων φυσικών υλών και οι πυρηνικοί αντιδραστήρες όπου η θερμοκρασία διατηρείται με τη διάσπαση ραδιενεργών ουσιών. Για αυτές τις δεξαμενές θερμότητας συνήθως $T_H = 600\text{K}$. Οπότε για τις τιμές αυτές:

$$\eta=1-300/600=0.5$$

Αυτό είναι ένα προσεγγιστικό όριο του συντελεστή θερμικής απόδοσης μιας μηχανής Carnot. Οι πραγματικές μηχανές όντας μη αντιστρεπτές σπανίως έχουν συντελεστή θερμικής απόδοσης μεγαλύτερο του 0.35.

Παράδειγμα:

Μία κεντρική μονάδα παραγωγής ισχύος της τάξης των 800000 kW παράγει ατμό σε θερμοκρασία 585 K και απορρίπτει θερμότητα σε ένα ποτάμι σε θερμοκρασία 295 K. Αν ο συντελεστής θερμικής απόδοσης της μονάδας είναι ίσος με 70% της μέγιστης δυνατής τιμής να υπολογιστεί πόση θερμότητα αποβάλλεται στο ποτάμι για την ισχύ που αναφέρθηκε.

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Λύση:

Η μέγιστη δυνατή τιμή του συντελεστή θερμικής απόδοσης είναι αυτή μιας μηχανής Carnot που λειτουργεί μεταξύ των δύο θερμοκρασιών:

$$\eta = 1 - 295/585 = 0.4957$$

Οπότε ο πραγματικός συντελεστής είναι $\eta = 0.7 * 0.4957 = 0.3470$

Εξ ορισμού έχουμε ότι:

$$\eta = |W|/|Q_H| = |W|/(|W| + |Q_C|)$$

Οπότε λύνοντας ως προς $|Q_C|$ έχουμε:

$$|Q_C| = (1 - \eta)/\eta * |W| = (1 - 0.347)/0.347 * 800000 = 1505500 \text{ kW} = 1505500 \text{ kJ s}^{-1}$$

Αυτό το ποσό θερμότητας αρκεί για να αυξήσει τη θερμοκρασία ενός μέτριου ποταμού κατά πολλούς βαθμούς προκαλώντας θερμική μόλυνση.

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Για μία μηχανή Carnot μπορεί η εξίσωση Carnot να γραφεί με την ακόλουθη μορφή:

$$|Q_H|/ T_H = |Q_C|/ T_C$$

Αν οι ποσότητες θερμότητας αναφέρονται στη μηχανή και όχι στις δεξαμενές τότε η αριθμητική τιμή του $|Q_H|$ είναι θετική και του $|Q_C|$ είναι αρνητική. Αν παραληφθούν οι απόλυτες τιμές τότε η εξίσωση γράφεται

$$Q_H/ T_H = - Q_C/ T_C \text{ ή}$$

$$Q_H/ T_H + Q_C/ T_C = 0$$

Με άλλα λόγια η ποσότητα Q/ T στον κύκλο είναι ίση με μηδέν. Γνωρίζουμε ότι όταν το ρευστό επιστέφει σε μία κυκλική διεργασία στην αρχική του κατάσταση, ιδιότητες όπως η εσωτερική ενέργεια, η ενθαλπία, κλπ. παίρνουν τις αρχικές τους τιμές, αν και κατά τη διάρκεια της διεργασίας μεταβάλλονται. Προκύπτει λοιπόν ότι η ποσότητα Q/ T υποδηλοί μία θερμοδυναμική ιδιότητα του συστήματος. Ας πάρουμε λοιπόν μία τυχαία κυκλική διεργασία.

Αν χωρίσουμε αυτή την κυκλική διαδικασία σε άπειρες αδιαβατικές διεργασίες που ενώνονται με ισόθερμες διεργασίες, μπορούμε να προσεγγίσουμε την τυχαία διεργασία με άπειρους κύκλους Carnot. Σε κάθε κύκλο Carnot αντιστοιχούν δύο ισόθερμες T_H και T_C και οι ποσότητες θερμότητας Q_H και Q_C . Όταν η απόσταση μεταξύ των αδιαβατικών καμπυλών είναι πολύ μικρή ώστε η ισόθερμες να γίνονται απειροελάχιστες τότε ισχύει:

$$dQ_H/ T_H + dQ_C/ T_C = 0$$

Ολοκληρώνοντας για όλο τον κύκλο παίρνουμε ότι:

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

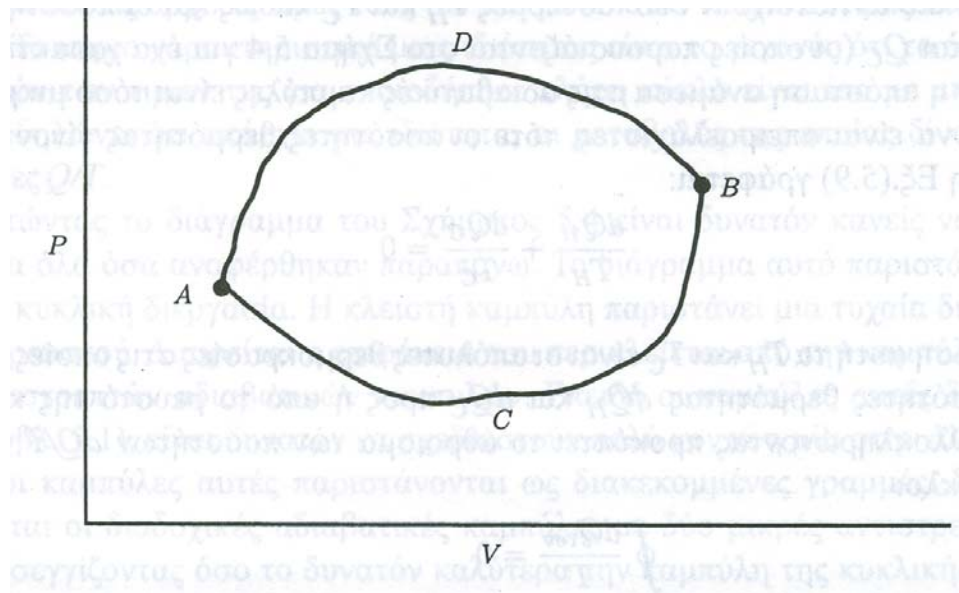
$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

Έτσι για οποιαδήποτε ομάδα αντιστρεπτών διεργασιών που αποτελούν έναν κύκλο οι ποσότητες dQ_{rev}/T έχουν άθροισμα 0. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι θα πρέπει να υπάρχει μία θερμοδυναμική ιδιότητα οι διαφορικές μεταβολές της οποίας να δίνονται από τις ποσότητες αυτές. Η ιδιότητα αυτή καλείται **Εντροπία** και οι διαφορικές μεταβολές της δίνονται από :

$$dS = dQ_{rev}/T$$

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Ας πάρουμε τώρα ένα τυχαίο διάγραμμα PV με τα σημεία A και B να παριστάνουν δύο καταστάσεις ισορροπίας ενός συγκεκριμένου ρευστού. Στο ίδιο διάγραμμα παρουσιάζονται δύο τυχαίες αντιστρεπτές διεργασίες που συνδέουν αυτά τα σημεία.



Ολοκληρώνοντας για κάθε διεργασία προκύπτει ότι

$$\Delta S = \int_{ACB} \frac{dQ_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = \int_{ADB} \frac{dQ_{rev}}{T}$$

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Σύμφωνα με αυτά που έχουμε πει το άθροισμα αυτών των δύο ολοκληρωμάτων πρέπει να ίσο με μηδέν, οπότε προκύπτει ότι η μεταβολή της εντροπίας είναι ανεξάρτητη από τη διαδρομή που ακολουθεί μία διεργασία.

Αν το ρευστό οδηγείται από την κατάσταση Α στην Β με μία μη αντιστρεπτή διεργασία η μεταβολή της εντροπίας δεν είναι πλέον ίση με την τιμή του ολοκληρώματος. Η μεταβολή της εντροπίας μίας δεξαμενής θερμότητας είναι πάντα ίση με Q/T ανεξάρτητα από το αν η μεταφορά θερμότητας είναι αντιστρεπτή ή όχι. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η επίδραση της μεταφοράς θερμότητας σε μια δεξαμενή θερμότητας είναι η ίδια ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία της πηγής της θερμότητας ή του δοχείου που τη δέχεται.

Όταν μια διεργασία είναι αντιστρεπτή και αδιαβατική τότε $dQ_{rev}=0$ και άρα και $dS=0$. Δηλαδή η εντροπία είναι σταθερή κατά τη διάρκεια μιας αντιστρεπτής αδιαβατικής διεργασίας και η διεργασία αυτή καλείται ισεντροπική.

Συνοψίζοντας:

Η μεταβολή της εντροπίας ενός συστήματος που υφίσταται μια αντιστρεπτή διεργασία υπολογίζεται ολοκληρώνοντας την εξίσωση:

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T}$$

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Όταν ένα σύστημα υφίσταται μία μη αντιστρεπτή διεργασία που οδηγεί από μία κατάσταση ισορροπίας σε μία άλλη τότε η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος θα πρέπει να υπολογιστεί εφαρμόζοντας την εξίσωση σε μία αυθαίρετα επιλεγμένη αντιστρεπτή διεργασία, η οποία προκαλεί την ίδια μεταβολή στην κατάσταση του συστήματος με την πραγματική διεργασία. Η ολοκλήρωση δεν γίνεται κατά μήκος της μη αντιστρεπτής διαδρομής. Επειδή η εντροπία είναι καταστατική συνάρτηση οι μεταβολές της για αντιστρεπτές και μη αντιστρεπτές διεργασίες είναι οι ίδιες.

Η χρησιμότητα της εντροπίας έγκειται στο γεγονός ότι είναι καταστατική συνάρτηση ή ιδιότητα. Η εντροπία προκύπτει από το 2ο νόμο της θερμοδυναμικής όπως ακριβώς η εσωτερική ενέργεια προκύπτει από τον 1ο νόμο.

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Ο 1ος νόμος της θερμοδυναμικής για ένα γραμμομόριο ή μία μονάδα μάζας είναι:

$$dU=dQ+dW$$

Για μία μηχανικά αντιστρεπτή διεργασία η ανωτέρω σχέση γίνεται:

$$dU=dQ_{\text{rev}}-PdV$$

Σύμφωνα με τον ορισμό της ενθαλπίας έχουμε ότι:

$$H=U+PV \rightarrow$$

$$dH=dU+PdV+VdP$$

Αντικαθιστώντας για την εσωτερική ενέργεια από τον 1ο νόμο προκύπτει:

$$dH= dQ_{\text{rev}}-PdV +PdV+VdP \rightarrow$$

$$dQ_{\text{rev}}=dH-VdP$$

Αλλά για ένα ιδανικό αέριο ισχύει $dH=C_p^{\text{ig}}dT$ και $V=RT/P$. Αντικαθιστώντας στην ανωτέρω σχέση και διαιρώντας με το T προκύπτει:

$$dQ_{\text{rev}}/T= C_p^{\text{ig}} dT/T -RdP/P$$

Αλλά $dQ_{\text{rev}}/T= dS$ οπότε

$$dS=C_p^{\text{ig}}dT/T -RdP/P \rightarrow$$

$$\underline{dS /R =(C_p^{\text{ig}} /R)dT/T -dP/P}$$

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Όπου με S παριστάνεται η γραμμομοριακή εντροπία ενός ιδανικού αερίου. Ολοκληρώνοντας με αρχικές συνθήκες T_o και P_o στις τελικές T και P έχουμε ότι:

$$\frac{\Delta S}{R} = \int_{T_o}^T \frac{C_P^{ig}}{R} \frac{dT}{T} - \ln \frac{P}{P_o}$$

Η παραπάνω εξίσωση έχει εξαχθεί για μία μηχανικά αντιστρεπτή διεργασία ιδανικού αερίου. Πάραυτα όμως συνδέει μόνο ιδιότητες και ως εκ τούτου είναι ανεξάρτητη από τη διεργασία αφού οι ιδιότητες εξαρτώνται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος. . Για το λόγο αυτό η εξίσωση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί γενικά για τον υπολογισμό μεταβολών της εντροπίας ενός ιδανικού αερίου.

Παράδειγμα:

Γνωρίζουμε ότι όταν ένα ιδανικό αέριο με σταθερές ειδικές θερμότητες υφίσταται μία αντιστρεπτή αδιαβατική διεργασία ισχύει η ακόλουθη σχέση:

$$T_2/T_1 = (P_2/P_1)^{\exp[(\gamma-1)/\gamma]}$$

Να δειχθεί ότι αυτή η εξίσωση μπορεί να προκύψει από την εξίσωση υπολογισμού των μεταβολών της εντροπίας ενός ιδανικού αερίου αν $\Delta S=0$.

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Επειδή η ειδική θερμότητα είναι σταθερή η εξίσωση μετά την ολοκλήρωση γράφεται:

$$0 = \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{R}{C_P^{ig}} \ln \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{R/C_P^{ig}}$$

Για ένα ιδανικό αέριο ξέρουμε όμως ότι:

$$C_P = C_V + R \rightarrow 1 = C_V / C_P + R / C_P = 1/\gamma + R / C_P \rightarrow$$

$$R / C_P = (\gamma - 1) / \gamma$$

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Γενικά η ειδική θερμότητα μεταβάλλεται ως προς τη θερμοκρασία, οπότε σε αυτήν την περίπτωση χρησιμοποιούμε την εμπειρική εξίσωση που περιγράφει την εξάρτηση της ειδικής θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία.

$$\int_{T_o}^T \frac{C_P}{R} \frac{dT}{T} = A \ln \tau + \left[BT_o + \left(CT_o^2 + \frac{D}{\tau^2 T_o^2} \right) \left(\frac{\tau + 1}{2} \right) \right] (\tau - 1)$$

$$\tau \equiv \frac{T}{T_o}$$

Κατά τον ίδιο τρόπο που χρησιμοποιήσαμε την εμπειρική εξίσωση της ειδικής θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία για τον υπολογισμό των θερμοτήτων αντιδράσεων, μπορούμε να πράξουμε το ίδιο και για τον υπολογισμό της εντροπίας. Κατ' αυτόν τον τρόπο ορίζουμε μία μέση ειδική θερμότητα, που αντιπροσωπεύει το ολοκλήρωμα και αντικαθιστούμε στην εξίσωση της εντροπίας. Έτσι η εντροπία μπορεί αν υπολογιστεί με μία επαναληπτική διαδικασία δοκιμής-σφάλματος όπως και η θερμότητα των αντιδράσεων:

$$\frac{\Delta S}{R} = \frac{\langle C_P^{ig} \rangle_S}{R} \ln \frac{T}{T_o} - \ln \frac{P}{P_o}$$

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Παράδειγμα:

Αέριο μεθάνιο θερμοκρασίας 550 K και πίεσης 5 bar υφίσταται μια αντιστρεπτή αδιαβατική εκτόνωση σε πίεση 1 bar. Να υπολογιστεί η τελική θερμοκρασία υποθέτοντας ότι το μεθάνιο είναι ιδανικό αέριο στις συνθήκες αυτές.

Λύση:

Αφού η διεργασία είναι αδιαβατική τότε η μεταβολή της εντροπίας είναι 0 οπότε έχουμε:

$$\frac{\langle C_P^{ig} \rangle_S}{R} \ln \frac{T}{T_o} = \ln \frac{P}{P_o} = \ln \frac{1}{5} = -1.6094$$

Επειδή η μέση ειδική θερμότητα εξαρτάται από το T_2 ανακατανέμουμε τους όρους της εξίσωσης ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μία επαναληπτική διαδικασία:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{-1.6094 R}{\langle C_P^{ig} \rangle_S} \Rightarrow$$
$$T_2 = T_1 e^{\frac{-1.6094 R}{\langle C_P^{ig} \rangle_S}}$$

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Δίνοντας μία αρχική τιμή στο T_2 με $T_2 < 550$ υπολογίζουμε μία τιμή για την μέση ειδική θερμότητα την οποία αντικαθιστούμε στην προηγούμενη εξίσωση και έτσι προκύπτει μία νέα τιμή για το T_2 . Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται μέχρι να συγκλίνει σε μία τιμή το T_2 . Στο συγκεκριμένο παράδειγμα η τελική τιμή είναι $T_2 = 411.34 \text{ K}$

Μαθηματική διατύπωση του 2ου νόμου.

Έστω δύο δεξαμενές θερμότητας, μία σε θερμοκρασία T_H και μία άλλη σε χαμηλότερη θερμοκρασία T_C . Έστω ότι μία ποσότητα θερμότητας $|Q|$ μεταφέρεται από τη θερμότερη στην ψυχρότερη δεξαμενή. Η μεταβολή της εντροπίας της δεξαμενής με θερμοκρασία T_H είναι:

$$\Delta S_H = - |Q| / T_H$$

Και η μεταβολή της εντροπίας της δεξαμενής με θερμοκρασία T_C είναι

$$\Delta S_C = |Q| / T_C$$

Το άθροισμα των δύο μεταβολών είναι:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_H + \Delta S_C = - |Q| / T_H + |Q| / T_C \rightarrow$$

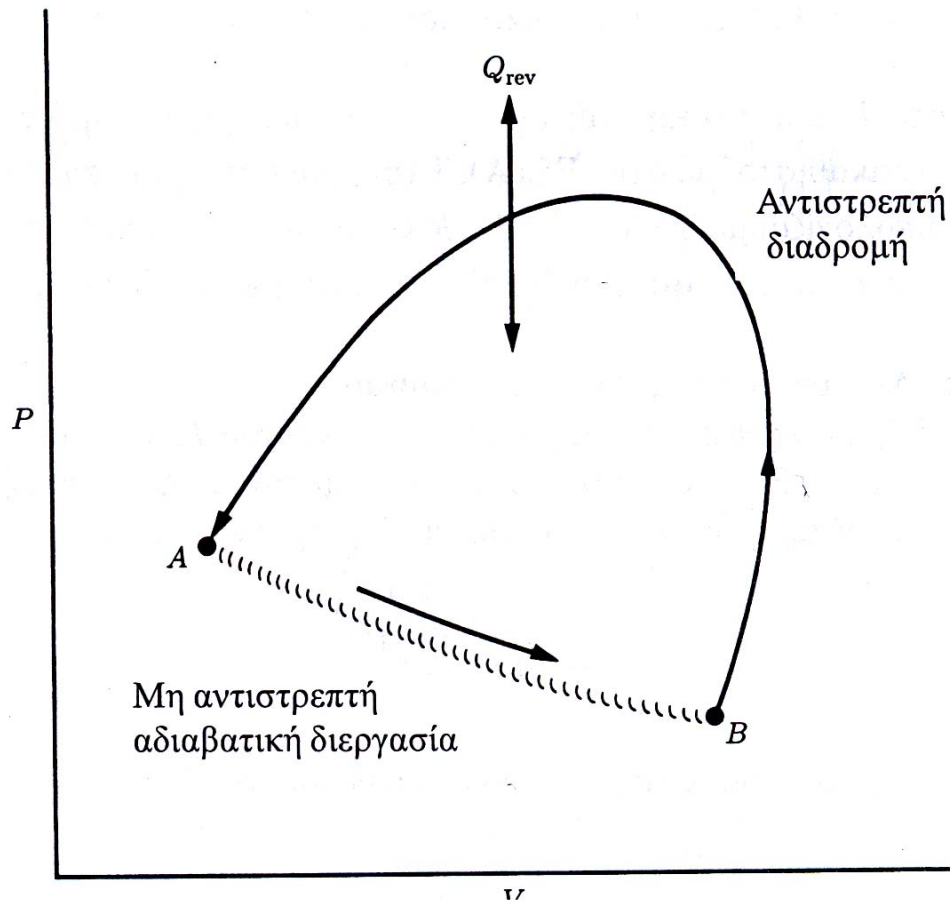
$$\Delta S_{\text{total}} = |Q| ((T_H - T_C) / T_H T_C)$$

Εφόσον $T_H > T_C$ η συνολική μεταβολή της εντροπίας που προκαλεί αυτή η μη αντιστρεπτή διεργασία είναι θετική. Η συνολική μεταβολή της εντροπίας μικραίνει όσο μικραίνει η διαφορά $T_H - T_C$. Όταν η T_H είναι απειροελάχιστα μεγαλύτερο από την T_C η μεταφορά της

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

θερμότητας είναι αντιστρεπτή και η μεταβολή της εντροπίας τείνει στο 0. Έτσι όταν η μεταφορά της θερμότητας είναι μη αντιστρεπτή η μεταβολή της εντροπίας είναι πάντα θετική και προσεγγίζει το μηδέν όταν η διεργασία αυτή πραγματοποιείται αντιστρεπτά.

Έστω μία μη αντιστρεπτή αδιαβατική διεργασία όπως αυτή του κάτωθι σχήματος:



2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Το διάγραμμα παρουσιάζει μία μη αντιστρεπτή αδιαβατική εκτόνωση ενός γραμμομορίου από μία αρχική κατάσταση ισορροπίας (σημείο A) σε μία τελική κατάσταση ισορροπίας (σημείο B). Έστω ότι το ρευστό επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση με μία αντιστρεπτή διεργασία. Αν η αρχική διεργασία προκαλεί τη μεταβολή της εντροπίας του ρευστού, τότε κατά τη διάρκεια της αντιστρεπτής διεργασίας που επαναφέρει το ρευστό στην αρχική του κατάσταση θα πρέπει να μεταφέρεται θερμότητα:

$$\Delta S = S_A - S_B = \int dQ_{\text{rev}}/T$$

Η αρχική μη αντιστρεπτή διεργασία και η αντιστρεπτή διεργασία που επαναφέρει το ρευστό στην αρχική του κατάσταση αποτελούν έναν κύκλο για τον οποίο $\Delta U = 0$ και το έργο είναι:

$$-W = -W_{\text{irr}} - W_{\text{rev}} = Q_{\text{rev}} = \int dQ_{\text{rev}}$$

Σύμφωνα με την 1η διατύπωση του 2ου νόμου το dQ_{rev} δε μπορεί να οδηγηθεί μέσα στο σύστημα διότι αν συνέβαινε αυτό ο κύκλος θα ήταν μία διεργασία πλήρους μετατροπής της θερμότητας σε έργο. Οπότε το $\int dQ_{\text{rev}}$ είναι αρνητικό και κατά συνέπεια και το $S_A - S_B$ είναι αρνητικό. Αφού η αρχική μη αντιστρεπτή διεργασία είναι αδιαβατική (η μεταβολή της εντροπίας του περιβάλλοντος είναι ίση με 0 και άρα η συνολική μεταβολή της εντροπίας του συστήματος και του περιβάλλοντος που προκαλεί η διεργασία είναι $\Delta S_{\text{total}} = S_B - S_A > 0$).

Πριν οδηγηθούμε όμως σε αυτό το αποτέλεσμα είχαμε υποθέσει ότι η αρχική μη αντιστρεπτή διεργασία προκαλεί τη μεταβολή της εντροπίας του ρευστού. Ας υποθέσουμε ότι η αρχική διεργασία δεν προκαλεί καμία μεταβολή στην εντροπία του ρευστού, τότε μπορούμε να επαναφέρουμε το σύστημα στην αρχική του κατάσταση με μία απλή, αντιστρεπτή,

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

αδιαβατική διεργασία. Ο κύκλος αυτός ολοκληρώνεται χωρίς τη μεταφορά θερμότητας και άρα και χωρίς ολικό έργο. Έτσι το σύστημα επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση χωρίς να προκαλέσει κάποια μεταβολή, και ως εκ τούτου η αρχική διεργασία πρέπει να είναι αντιστρεπτή.

Το αποτέλεσμα στο οποίο καταλήγουμε στην περίπτωση μιας αδιαβατικής διεργασίας είναι το ίδιο με εκείνο της άμεσης μεταφοράς θερμότητας: το ΔS_{total} είναι πάντα θετικό και προσεγγίζει οριακά το 0, όταν η διεργασία γίνεται αντιστρεπτή. Το ίδιο συμπέρασμα ισχύει και για οποιαδήποτε άλλη διεργασία αντιστρεπτή και μη, οπότε καταλήγουμε στη γενική εξίσωση:

$$\Delta S_{\text{total}} \geq 0$$

Αυτή η εξίσωση είναι μία μαθηματική διατύπωση του 2ου νόμου, η οποία υποδηλοί ότι κάθε διεργασία προχωρά σε μία τέτοια κατεύθυνση ώστε η συνολική μεταβολή της εντροπίας που σχετίζεται με τη διεργασία να είναι πάντα θετική (ή 0 στην οριακή περίπτωση που η διεργασία είναι αντιστρεπτή). Ως εκ τούτου είναι αδύνατον να υπάρξει μία διεργασία στην οποία να μειώνεται η εντροπία.

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Ας επανέλθουμε τώρα στη λειτουργία μιας κυκλικής θερμικής μηχανής. Επειδή η μηχανή λειτουργεί κυκλικά καμία ιδιότητα δεν μεταβάλλεται. Η συνολική μεταβολή της εντροπίας του συστήματος είναι ίση με το άθροισμα των μεταβολών της εντροπίας των δεξαμενών θερμότητας:

$$\Delta S_{\text{total}} = -|Q_H|/T_H + |Q_C|/T_C$$

Το έργο που παράγει η μηχανή είναι:

$$|W| = |Q_H| - |Q_C|$$

Απαλείφοντας το $|Q_C|$ από τις δύο αυτές εξισώσεις προκύπτει:

$$|W| = - T_C \Delta S_{\text{total}} + |Q_H|(1 - T_C/T_H)$$

Αυτή είναι η γενική εξίσωση του έργου μίας θερμικής μηχανής που λειτουργεί ανάμεσα σε 2 θερμοκρασιακά επίπεδα. Το ελάχιστο έργο που παράγεται είναι 0. Σε μία τέτοια περίπτωση η μηχανή είναι τελείως αναποτελεσματική και η διεργασία εκφυλίζεται σε μία απλή, μη αντιστρεπτή μεταφορά θερμότητας ανάμεσα στις δύο δεξαμενές. Το έργο λαμβάνει τη μέγιστη τιμή του όταν η μεταβολή της εντροπίας είναι 0, δηλαδή όταν η διεργασία είναι αντιστρεπτή. Σε αυτή την περίπτωση η εξίσωση είναι ταυτόσημη με αυτήν της μηχανής Carnot.

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Παράδειγμα:

Ένα χαλύβδινο καλούπι που ζυγίζει 40 kg και έχει θερμοκρασία 450 °C βυθίζεται σε 150 kg ελαίου θερμοκρασίας 25 °C. Αν δεν υπάρχουν απώλειες θερμότητας ποια θα είναι η μεταβολή της εντροπίας (α) του καλουπιού, (β) του ελαίου και (γ) του συστήματος;

Δίνονται η ειδική θερμότητα του χάλυβος ($C_p=0.5 \text{ kJ/(kg K)}$) και του ελαίου ($C_p=2.5 \text{ kJ/(kg K)}$)

Λύση:

Καταρχάς θα πρέπει να υπολογιστεί η τελική θερμοκρασία του συστήματος. Αυτό γίνεται με ένα ισοζύγιο ενέργειας (1ος νόμος). Οι μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας του ελαίου και του καλουπιού θα πρέπει να έχουν άθροισμα ίσο με το 0.

$$40 \cdot 0.5 \cdot (T-450) + 150 \cdot 2.5 \cdot (T-25) = 0 \rightarrow T = 46.52 \text{ }^\circ\text{C}$$

α) Η μεταβολή της εντροπίας του καλουπιού είναι

$$m\Delta S = \int dQ/T = \int C_p dT/T = m C_p \ln (T_2/T_1) \rightarrow$$

$$m\Delta S = 40 \cdot 0.5 \cdot \ln [(273.15+46.52)/(273.15+450)] = -16.33 \text{ kJ/K}$$

β) Η μεταβολή της εντροπίας του ελαίου είναι κατά παρόμοιο τρόπο:

$$m\Delta S = 150 \cdot 2.5 \cdot \ln [(273.15+46.52)/(273.15+25)] = 26.13 \text{ kJ/K}$$

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

γ) Η συνολική μεταβολή της εντροπίας του του συστήματος είναι

$$\Delta S_{\text{total}} = -16.33 + 26.13 = 9.80 \text{ kJ/K}$$

Παρά το γεγονός ότι η εντροπία του καλουπιού έχει μειωθεί, η εντροπία του συστήματος έχει αυξηθεί.

Παράδειγμα:

Ένας ερευνητής ισχυρίζεται ότι έχει αναπτύξει μία διεργασία που απαιτεί μόνο κορεσμένο ατμό θερμοκρασίας 100 °C και με μία πολύπλοκη σειρά σταδίων παράγει συνεχώς θερμότητα 200 °C. Υποστηρίζει επίσης ότι για κάθε κιλό ατμού που εισάγεται στη διεργασία απελευθερώνεται ενέργεια 2000 kJ με τη μορφή θερμότητας στο υψηλότερο θερμοκρασιακό επίπεδο των 200 °C. Καλείστε ως μηχανικοί έρευνας και ανάπτυξης της εταιρείας να αποφασίσετε αν η διεργασία είναι συμφέρουσα για την εταιρεία. Να υποθέσετε ότι είναι διαθέσιμο νερό ψύξης με θερμοκρασία 0 °C σε άπειρη ποσότητα. Δίνονται οι ενθαλπίες και οι εντροπίες του κορεσμένου ατμού ($H=2676 \text{ kJ/kg}$, $S=7.3554 \text{ kJ/(kg K)}$) και του νερού των 0 °C ($H=0$, $S=0$).

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Λύση:

Καταρχάς για να είναι οικονομικά συμφέρουσα μία διεργασία θα πρέπει να ισχύουν τα εξής:

1. Να είναι εφικτή, και 2. Να οδηγεί σε κέρδος.

Η εξέταση του 2ου σταδίου απαιτεί τη λεπτομερή γνώση όλων των σταδίων της διεργασίας, των υπολογισμών των χρηματοροών σχετικά με τη διεργασία, την εγκατάσταση εξοπλισμού, κλπ. Η εξέταση όμως του 1ου σταδίου δεν απαιτεί τη γνώση λεπτομερειών σχετικά με τη διεργασία, αλλά μόνο το κατά πόσο η διεργασία συμφωνεί με τους θερμοδυναμικούς νόμους.

Η διεργασία εισάγει κορεσμένο ατμό σε κάποια μηχανή και παράγει συνεχώς θερμότητα σε ένα θερμοκρασιακό επίπεδο $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Αφού είναι διαθέσιμο νερό ψύξης στους $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ μπορεί κανείς να εκμεταλλευτεί το υδρατμό ψύχοντάς τον στους $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, οπότε υποτίθεται ότι ο υδρατμός ψύχεται και συμπυκνώνεται στους $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ κατά τη διεργασία αυτή και σε ατμοσφαιρική πίεση. Λόγω του 2ου θερμοδυναμικού νόμου είναι αδύνατο το συνολικό ποσό θερμότητας της διεργασίας αυτής να απελευθερώνεται σε θερμοκρασία $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Άρα μία ποσότητα θερμότητας Q_{σ} μεταφέρεται στο νερό ψύξης σε $T_{\sigma}=0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Η διεργασία θα πρέπει επίσης να συμφωνεί με τον 1ο νόμο:

$$\Delta H = Q + W_s$$

Όπου ΔH η μεταβολή της ενθαλπίας του ατμού, Q η ολική θερμότητα που μεταφέρεται ανάμεσα στη μηχανή και το περιβάλλον, και W_s το έργο της διεργασίας το οποίο είναι ίσο με 0.

2ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Η συνολική θερμότητα που μεταφέρεται για τη μηχανή είναι:

$$Q = Q' + Q_{\sigma} = -2000 + Q_{\sigma}$$

Για 1 κιλό ατμού που εισάγεται λοιπόν ο 1ος νόμος δίνει:

$$\Delta H = 0 - 2676 = -2000 + Q_{\sigma} \rightarrow$$

$$Q_{\sigma} = -676 \text{ kJ}$$

Ως πρώτο συμπέρασμα είναι εμφανές ότι ουδέν μεμπτόν προκύπτει από την εφαρμογή του 1ου νόμου. Σε δεύτερη φάση υπολογίζουμε τη μεταβολή της εντροπίας για όλο το σύστημα.

Για 1 kg ατμού έχουμε $\Delta S = 0 - 7.3554 = -7.3554 \text{ kJ/K}$

Για τη δεξαμενή θερμότητας των $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$

$$\Delta S = 2000 / (473.15) = 4.2270 \text{ kJ/K}$$

Για τη δεξαμενή θερμότητας ψύξης των $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$

$$\Delta S = 676 / 273.15 = 2.4748 \text{ kJ/K}$$

Επομένως συνολικά $\Delta S_{\text{total}} = -7.3554 + 4.2270 + 2.4748 = -0.6536 \text{ kJ/K}$

Είναι εμφανές ότι εφόσον η συνολική μεταβολή της εντροπίας είναι αρνητική, η διεργασία είναι ανέφικτη. Αυτό δεν σημαίνει ότι μία τέτοια μηχανή σαν αυτή που περιγράφηκε είναι γενικά ανέφικτη, απλώς ότι το ποσό θερμότητας που μεταφέρεται στη θερμή δεξαμενή είναι μικρότερο από αυτό που δόθηκε εδώ.

3ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Εκτός των δύο βασικών θερμοδυναμικών νόμων υπάρχει και ένας τρίτος, ο οποίος όμως δεν έχει μεγάλη εφαρμογή σε αντικείμενα παραγωγής ισχύος παρά μόνο εμμέσως. Ο 3ος νόμος της θερμοδυναμικής που οφείλεται στην εργασία των Nernst και Planck δηλώνει ότι:

Η απόλυτη εντροπία όλων των τέλειων κρυστάλλων και κρυσταλλικών ουσιών στο απόλυτο μηδέν είναι ίση με μηδέν.

Η χρησιμότητα του 3ου νόμου οφείλεται στο γεγονός ότι μπορεί κανείς να χρησιμοποιήσει το απόλυτο μηδέν σαν θερμοκρασία αναφοράς, και συνεπεία αυτού να υπολογίσει απόλυτες εντροπίες για οιαδήποτε άλλη θερμοκρασία κατασκευάζοντας έτσι πίνακες.