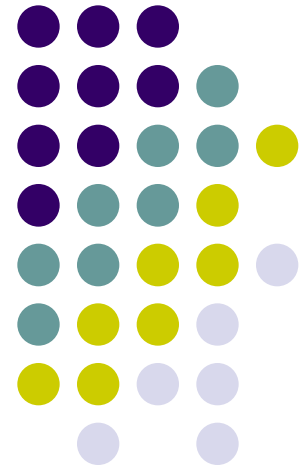


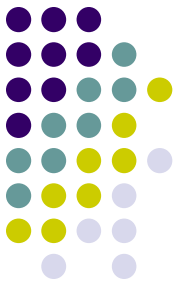
Συστήματα Βιομηχανικών Διεργασιών

6ο εξάμηνο

Ισοζύγια Ενέργειας



Τι σκέπτεστε όταν ακούτε τη λέξη ενέργεια ?



1. ...

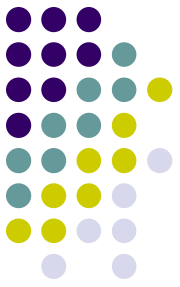
2. ...

3. ...

4. ...

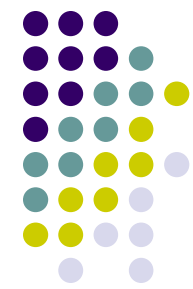
5. ...

Συμμετοχή / αξιοποίηση Μηχανικών



- Εναλλακτικές πηγές ενέργειας – ποσόστωση
- Παραγωγή ενέργειας, Τεχνολογικά & Περιβαλλοντικά προβλήματα
- Ορθολογική χρήση ενέργειας
- Κατανόηση αρχών παραγωγής, χρήσης, μετατροπής σε διάφορες μορφές της

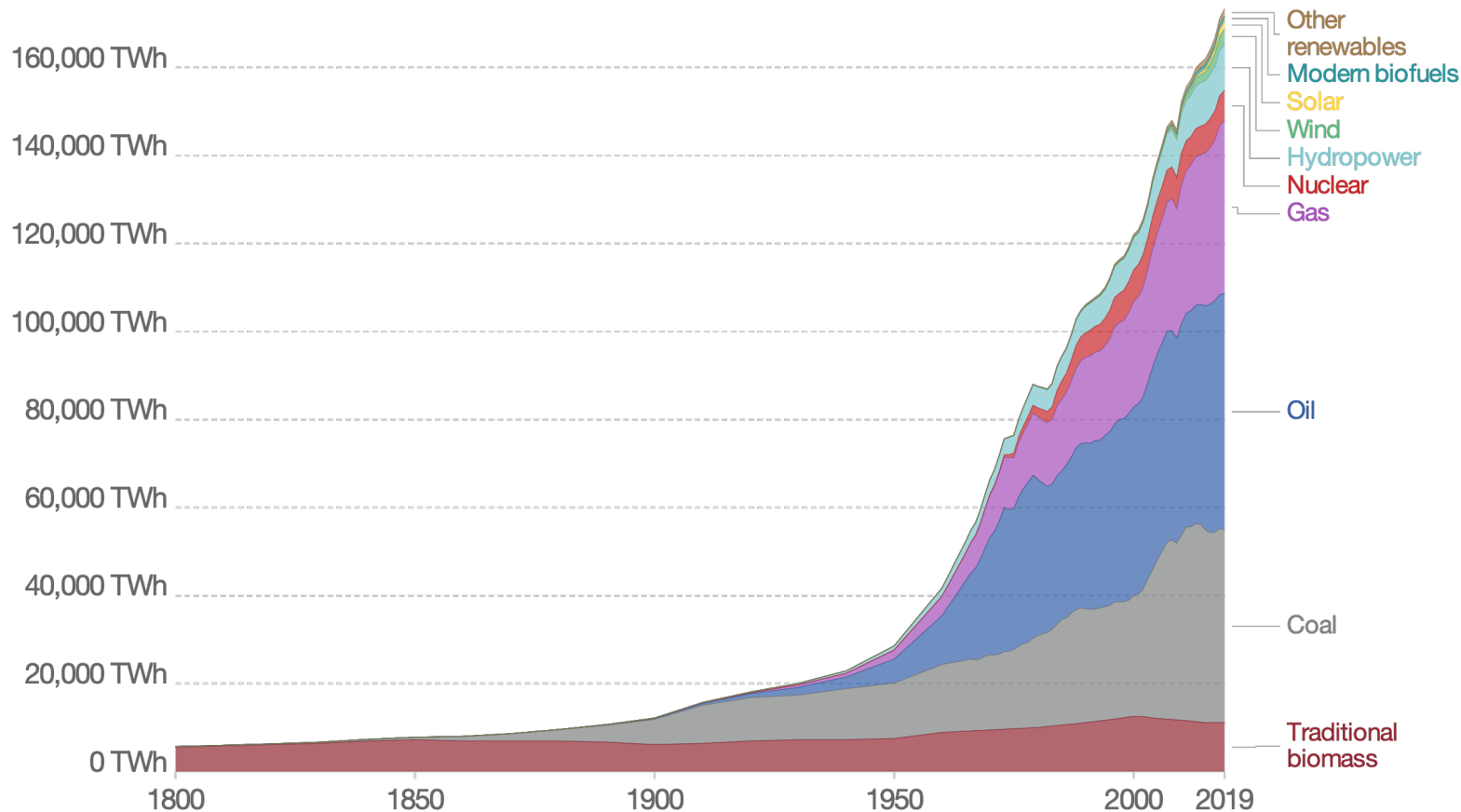
Πόση ενέργεια θα χρειάζεται ο κόσμος σε 10, 50, 100 έτη από σήμερα ?
 Ανοδική τάση κατανάλωσης ενέργειας – συμβαδίζει με ΑΕΠ (διπλασιασμός / 9 έτη)



Our World
in Data

Global primary energy consumption by source

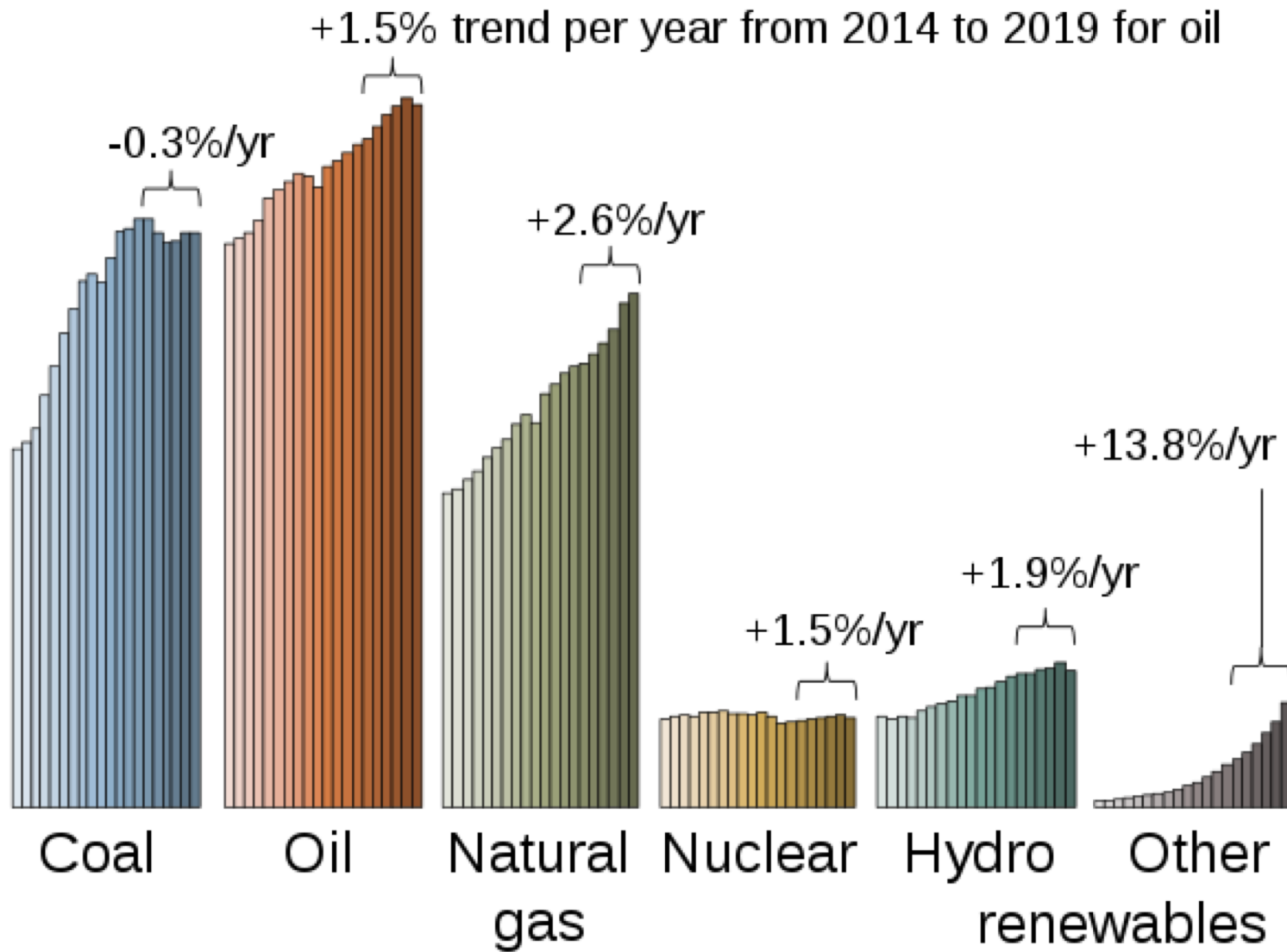
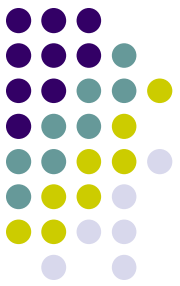
Primary energy is calculated based on the 'substitution method' which takes account of the inefficiencies in fossil fuel production by converting non-fossil energy into the energy inputs required if they had the same conversion losses as fossil fuels.



Source: Vaclav Smil (2017) & BP Statistical Review of World Energy

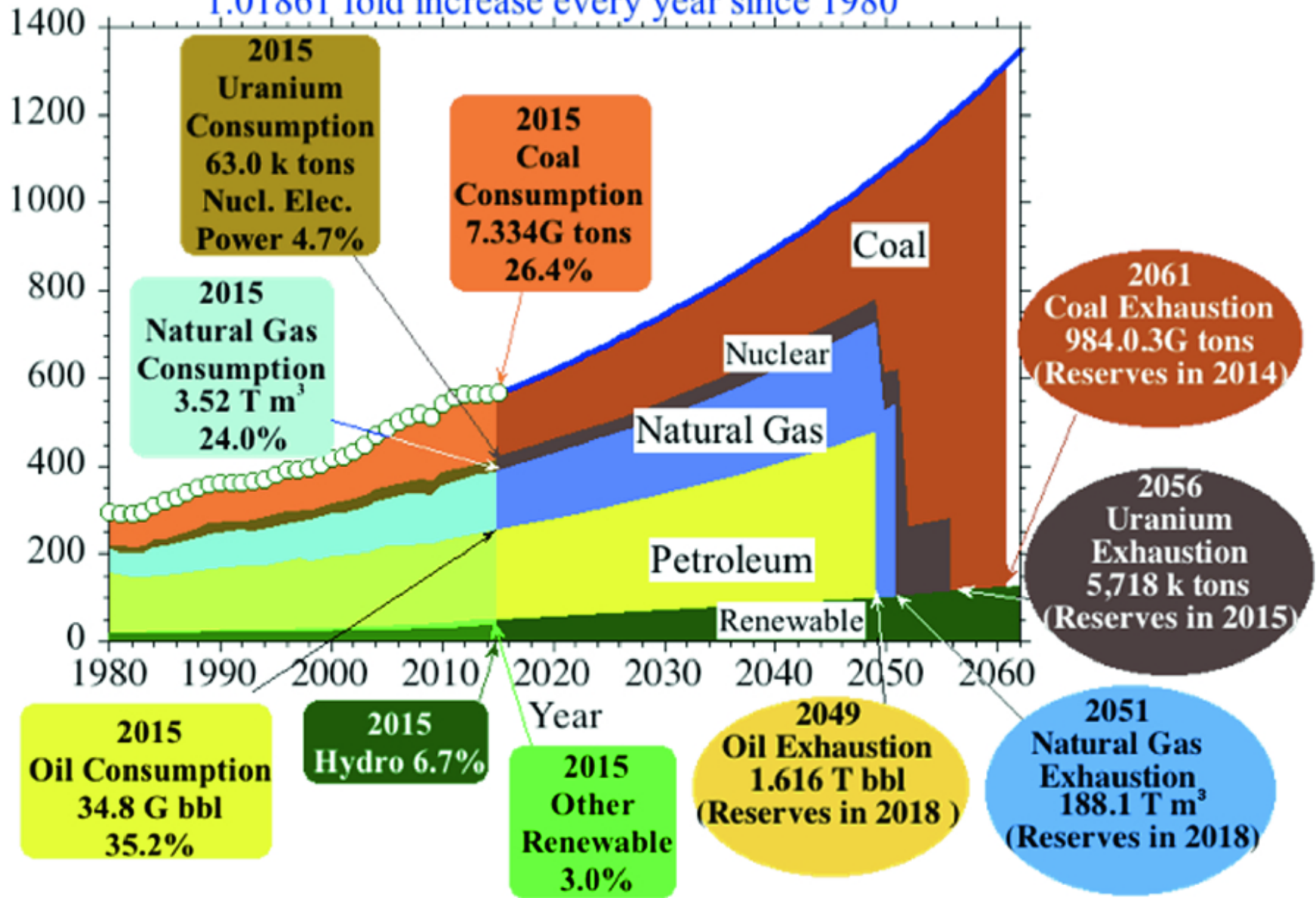
OurWorldInData.org/energy • CC BY

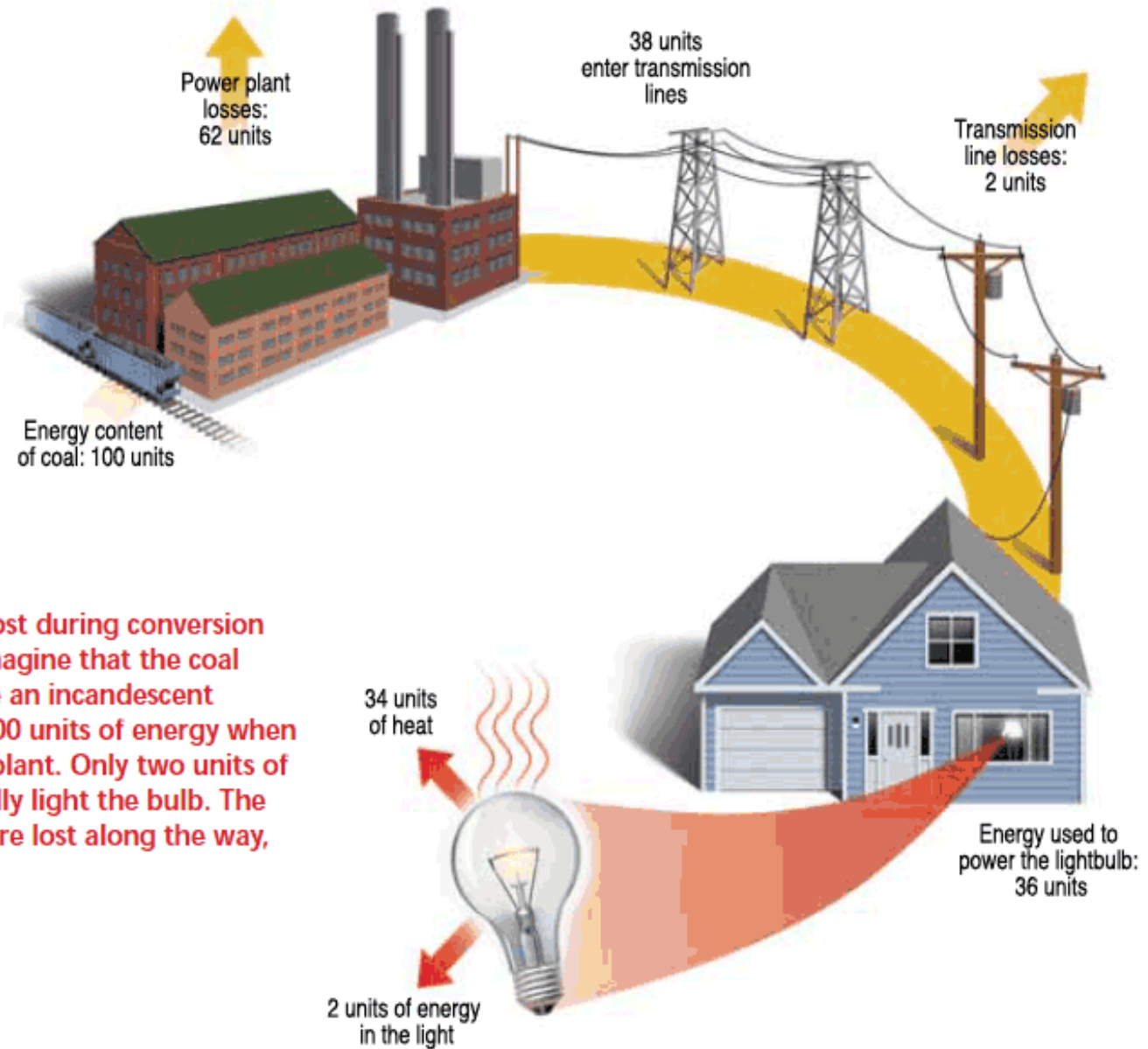
Global energy consumption, 2000 to 2019



World Primary Energy Consumption / 10^{18} J

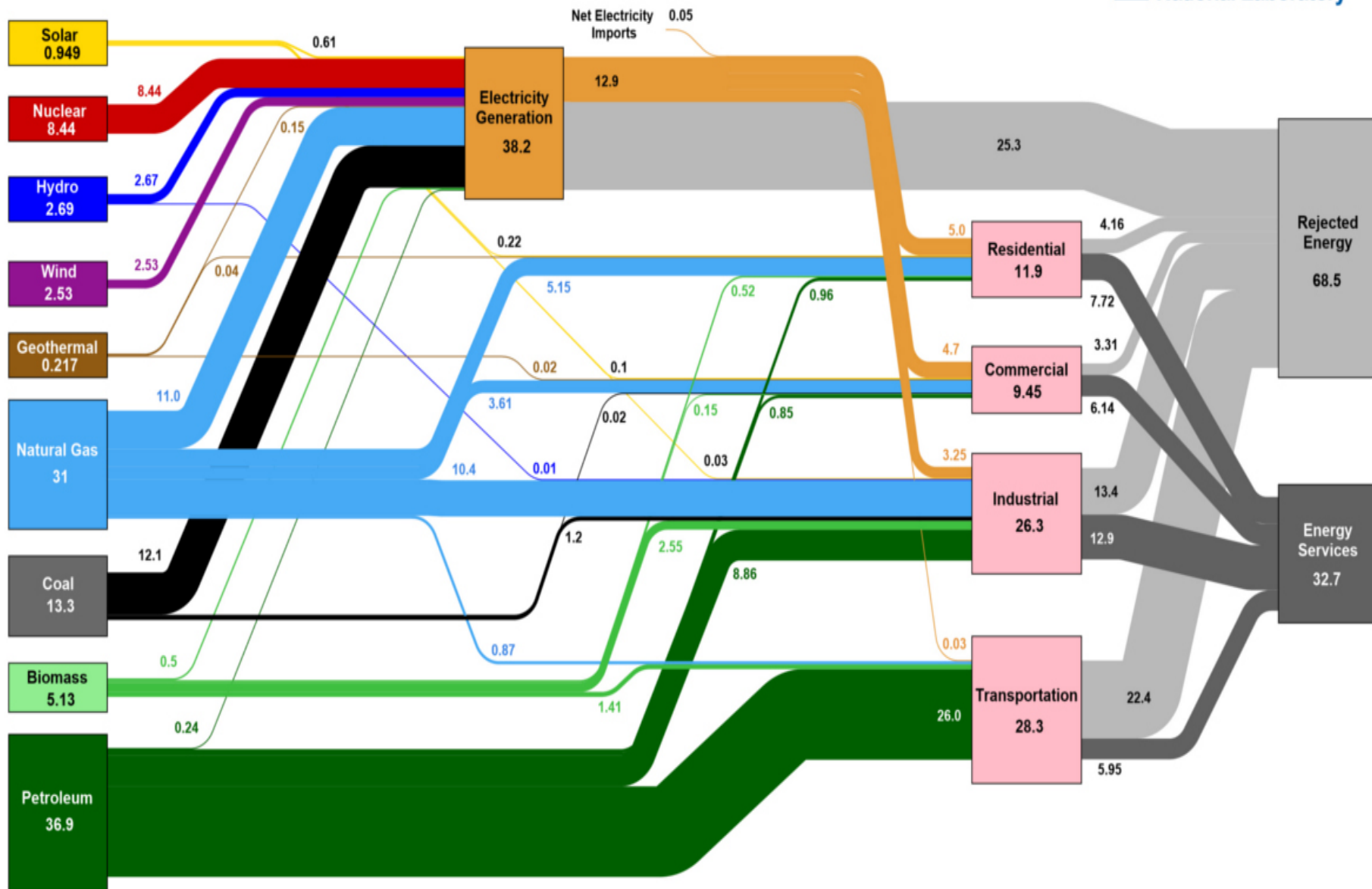
1.01861 fold increase every year since 1980





Example of energy lost during conversion and transmission. Imagine that the coal needed to illuminate an incandescent lightbulb contains 100 units of energy when it enters the power plant. Only two units of that energy eventually light the bulb. The remaining 98 units are lost along the way, primarily as heat.

Estimated U.S. Energy Consumption in 2018: 101.2 Quads



3.1 What kind of energy do we consume in the EU?

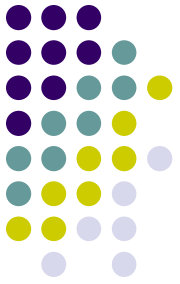
Out of **the total energy available** in the EU, around two thirds are **consumed by end users**, for example EU citizens, industry, transport etc. The difference – around one third – is mainly lost during electricity generation and distribution, used to support energy production processes or in non-energy uses (like asphalt or bitumen).

To properly interpret energy statistics, it is necessary to distinguish between primary and secondary energy products. A primary energy product is extracted or captured directly from natural resources, such as crude oil, firewood, natural gas or coal. Secondary energy products (such as electricity or motor gasoline) are produced as a result of a transformation process, either from a primary or from a different secondary energy product.

Petroleum products are the most consumed

In the EU in 2018, **petroleum products** (such as heating oil, petrol, diesel fuel), which represent 41 % of **final energy consumption** were the most consumed, followed by natural gas and **electricity** (both 21 %) and direct use of **renewables** (not transformed into electricity, e.g. wood, solar thermal, geothermal or biogas for space heating or hot water production) (10 %), **derived heat** (such as district heating) (4 %) and **solid fossil** fuels (mostly coal) (3 %). The real consumption of renewable energy is higher than 10 %, because other renewable sources are included in electricity (e.g. **hydropower, wind power or solar photovoltaic**).

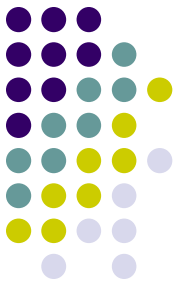
Within the EU Member States, the final energy consumption pattern varies considerably. Petroleum products reach 60 % or over of final energy consumption in Cyprus and Luxembourg, while gas accounts for almost 30 % or over in the Netherlands, Hungary and Italy. Renewable energies reach over 20 % in Latvia, Finland and Sweden, while the consumption of electricity in Malta and Sweden accounts for over 30 % of their final energy consumption.



The transport sector consumes a third of the final energy consumption in the EU

Energy is consumed by different **sectors of the economy**: households (i.e. energy consumed in citizen's dwellings), transport (e.g. rail, road, domestic aviation or inland shipping), industry, services (including commercial and public services) and agriculture & forestry.

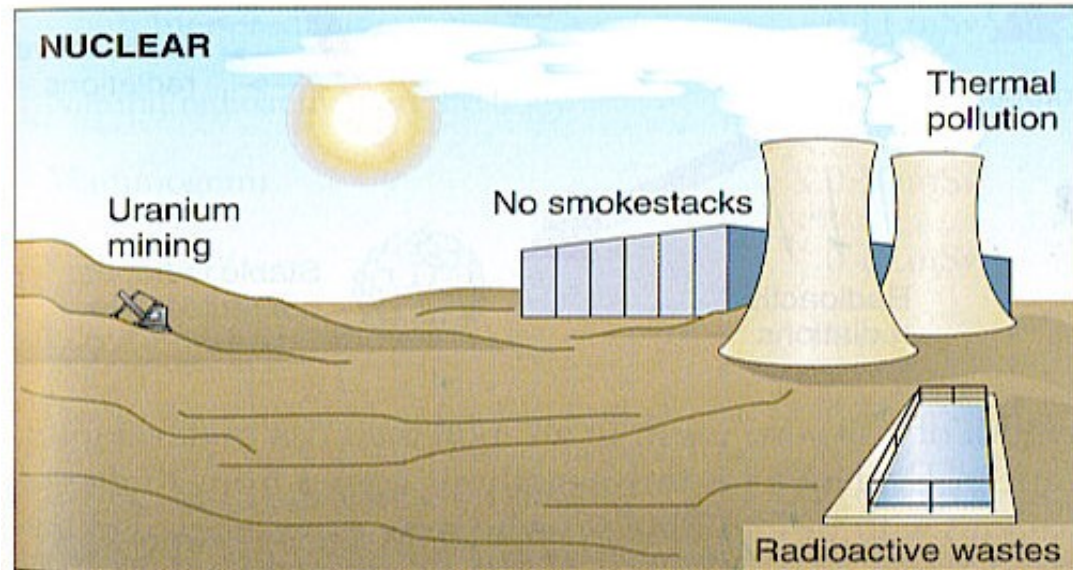
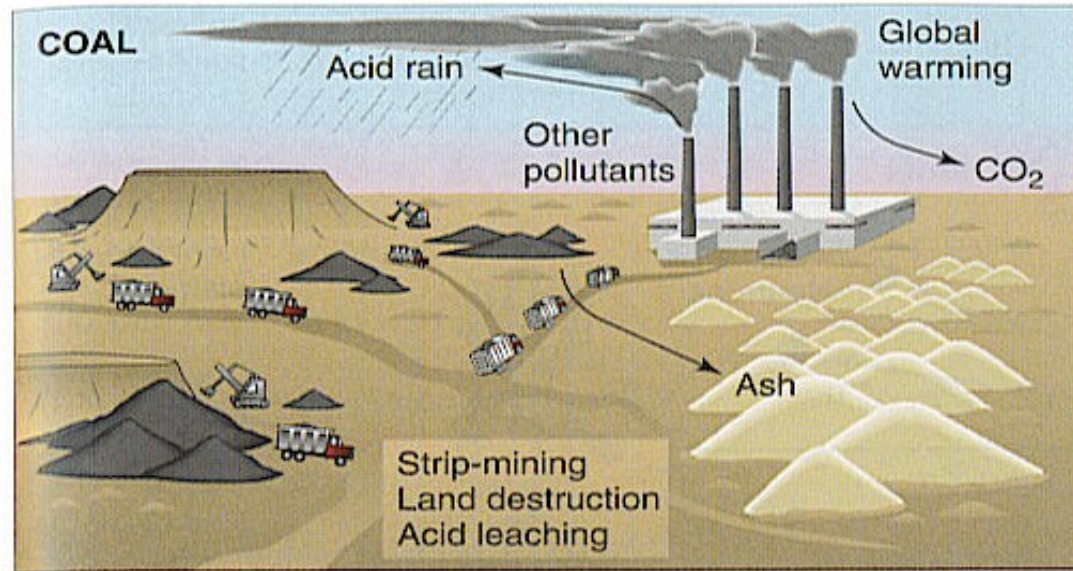
Looking at which sectors in the EU consume the most energy, the industry sector (32 % of final energy consumption) consumes the most energy, followed by the transport sector (28 %), households (24 %), services (13 %) and agriculture & forestry (3 %).



Share of energy products in total final energy consumption

<https://ec.europa.eu/eurostat/cache/infographs/energy/bloc-3a.html>

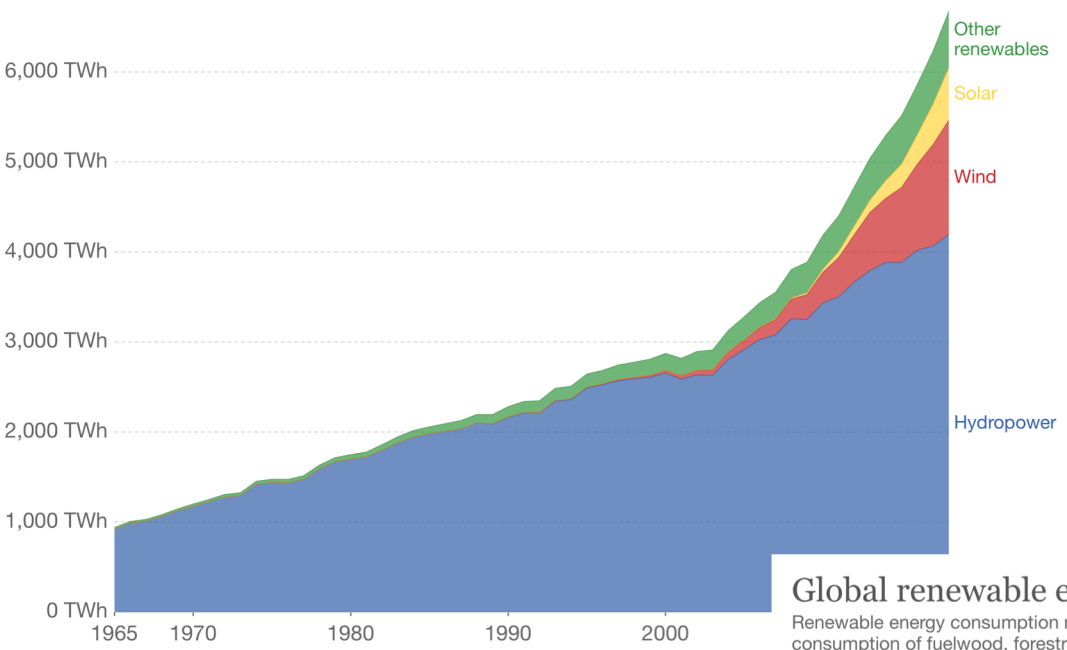
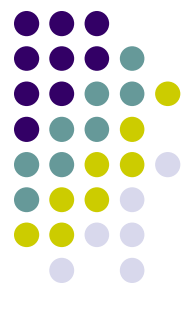
Ενέργεια από καύσεις ορυκτών καυσίμων σε σύγκριση με την πυρηνική ενέργεια



▲ **FIGURE 14-9** *Nuclear power vs. coal-fired power.* Both methods of generating electricity have their environmental advantages and disadvantages. The nuclear power option assumes perfect containment of radioactivity and the availability of some method for waste storage and disposal.

Renewable energy generation, World, 1965 to 2018

Our World in Data

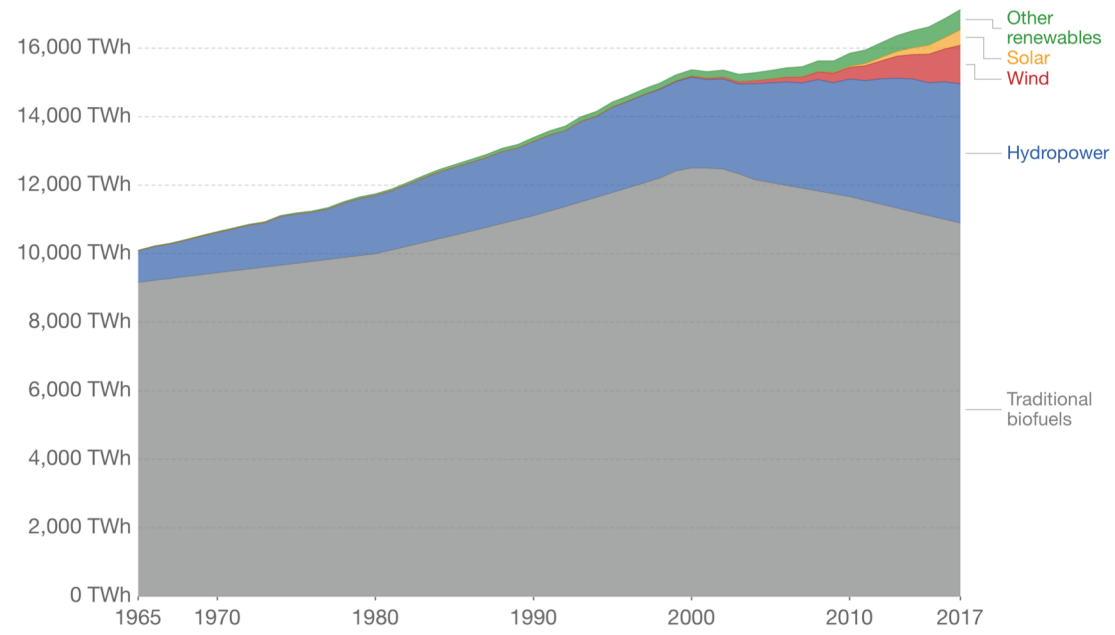


Source: BP Statistical Review of Global Energy (2019)
 Note: 'Other renewables' refers to renewable sources including geothermal, biomass, waste, wave a

Global renewable energy consumption, World, 1800 to 2018

Our World in Data

Renewable energy consumption measured in terawatt-hours (TWh) per year. Traditional biofuels refer to the consumption of fuelwood, forestry products, animal and agricultural wastes.

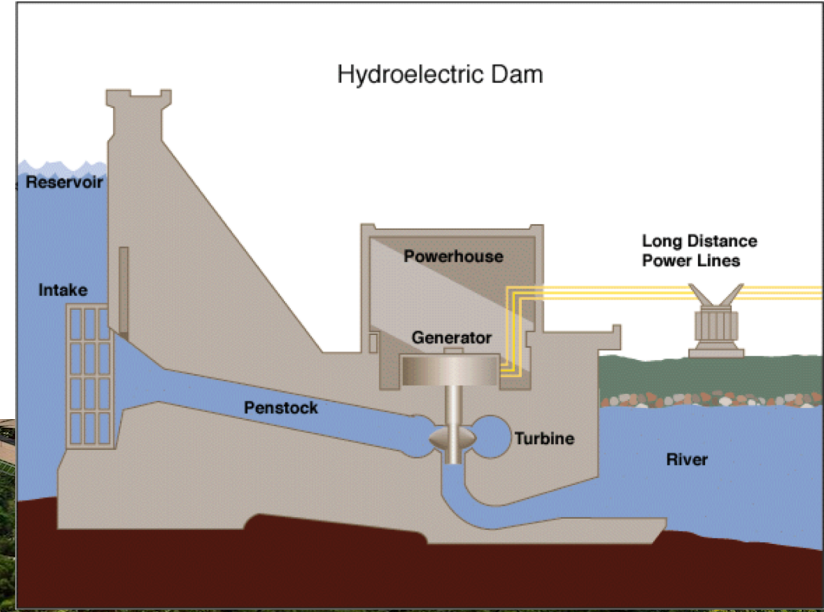


Source: Vaclav Smil (2017) & BP Statistical Review of Global Energy (2019) OurWorldInData.org/renewable-energy • CC BY

ΔΠΘ-ΜΠΔ

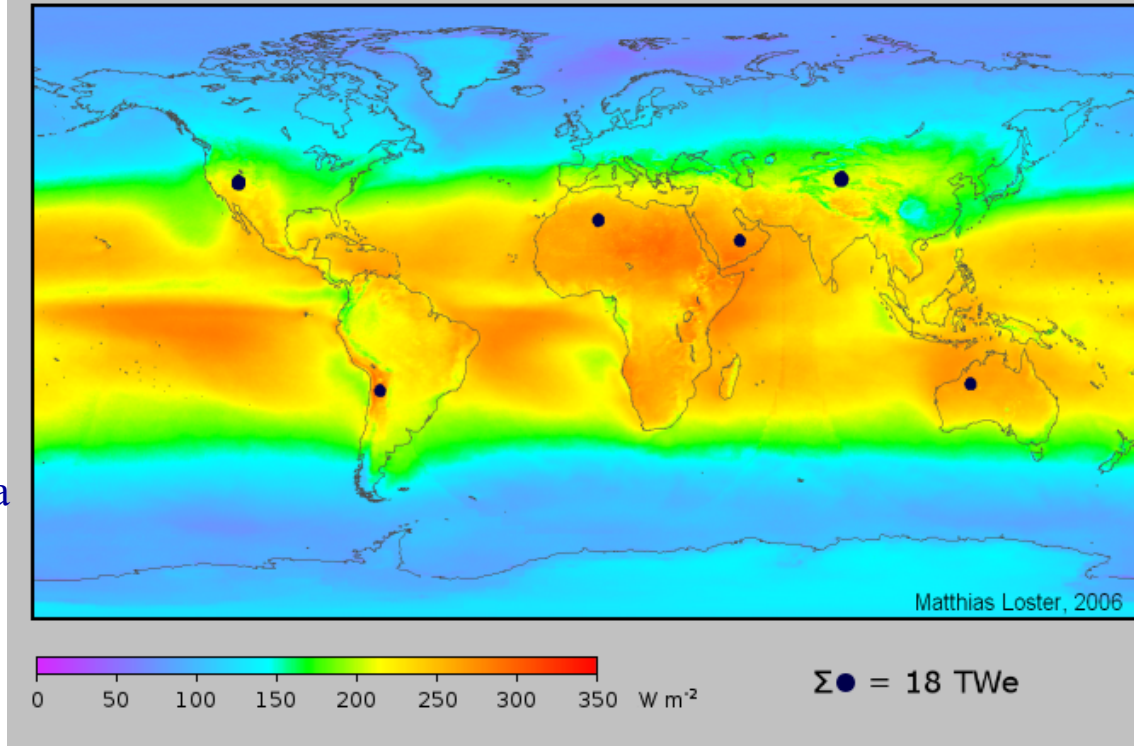
Συστ

Υδροηλεκτρική ενέργεια



Ηλιακή ενέργεια

Map of global solar energy resources. The colours show the average available solar energy on the surface. For comparison, the dark disks represent the land area required to supply the total primary energy demand using PVs with a conversion efficiency of 8%.

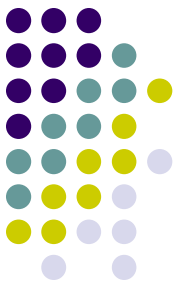


- Ποσότητα ηλιακής ενέργειας σε 2 βδομάδες = ενέργεια όλων των παγκόσμιων αποθεμάτων των φυσικών υδρογονανθράκων
- Ηλιακή ενέργεια που φθάνει σε 1 χρόνο στην εξωτερική ατμόσφαιρα = 35.000 η ετήσια, παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας
- Ηλιακή σταθερά = 1354 W/m² (4290 Btu/m²)

Αιολική ενέργεια



Παρακάτω θα εξεταστούν τα ισοζύγια ενέργειας μαζί με το αναγκαίο υπόβαθρο για την κατανόηση και τη σωστή εφαρμογή τους.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

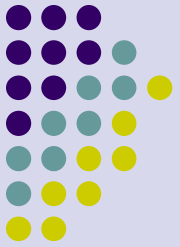
- Συστήματα
 - Τύποι θερμοδυναμικών συστημάτων
 - Ιδιότητες θερμοδυναμικών συστημάτων
 - Κατάσταση θερμοδυναμικών συστημάτων
- Ειδική θερμότητα
 - Υπολογισμός Ειδικών θερμοτήτων
- Υπολογισμός μεταβολών ενθαλπίας χωρίς αλλαγή φάσης
- Μεταβολές ενθαλπίας για αλλαγές φάσεων
- Ο 1ος θερμοδυναμικός νόμος – Γενικό ισοζύγιο ενέργειας
- Θερμοτονισμός αντίδρασης
- Πρότυπη θερμότητα καύσης

Ορολογία σχετικά με τα ενεργειακά ισοζύγια

Όρος	Ορισμός ή Επεξήγηση	Σελίδα
Σύστημα	Η ποσότητα της ύλης ή η περιοχή του χώρου που επιλέγουμε να μελετήσουμε και περικλείεται από όρια	137
Περιβάλλον	Κάθε τι που βρίσκεται έξω από τα όρια του συστήματος	137
Όρια	Η επιφάνεια που διαχωρίζει το σύστημα από το περιβάλλον του. Μπορεί να είναι πραγματική ή φανταστική επιφάνεια, σταθερή ή ακίνητη	137 136
Ανοιχτό σύστημα (σύστημα ροής)	Ανοιχτό σύστημα που ανταλλάσσει μάζα με το περιβάλλον. Ακόμη ανταλλάσσει θερμότητα και έργο	136
Κλειστό Σύστημα (χωρίς ροή)	Σύστημα που δεν ανταλλάσσει μάζα με το περιβάλλον. Ανταλλάσσει όμως θερμότητα και έργο	136
Ιδιότητα	Παρατηρούμενα ή μετρούμενα χαρακτηριστικά του συστήματος όπως η πίεση, η θερμοκρασία, ο όγκος, κτλ	396
Κατάσταση	Συνθήκες του συστήματος (που καθορίζονται από τις τιμές της θερμοκρασίας, της πίεσης, της σύστασης, κ.τ.λ.)	396
Μόνιμη κατάσταση	Η συσώρευση στο σύστημα είναι μηδέν οι ροές προς και από αυτό είναι σταθερές, και οι ιδιότητες του συστήματος είναι αμετάβλητες	138
Μη μόνιμη Κατάσταση (μεταβατ.)	Το σύστημα δεν είναι σε μόνιμη κατάσταση	138
Ισορροπία (κατάσταση)	Οι ιδιότητες του συστήματος είναι αμετάβλητες. Δηλώνει μία κατάσταση ισορροπίας. Τα είδη της ισορροπίας είναι θερμική, μηχανική, φάσης και χημική ισορροπία.	478
Φάση	Μέρος του συστήματος ή ολόκληρο το σύστημα που είναι φυσικά διακριτό, μακροσκοπικά ομογενές και έχει καθορισμένη σύσταση όπως ένα αέριο, ένα υγρό ή ένα στερεό.	398



Ιδιότητες θερμοδυναμικών συστημάτων



Σύστημα – Όριο – Περιβάλλον

Είδη :

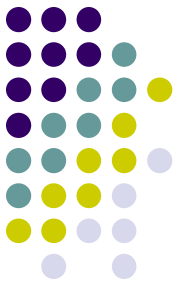
Ανοικτά:	δυνατή η μεταφορά μάζας και ενέργειας
Κλειστά:	δυνατή η εισροή ή εκροή ενέργειας
Απομονωμένα:	αδύνατη η ροή ενέργειας και μάζας

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

Εκτατική (Extensive) ιδιότητα: η μάζα, ο όγκος, η ενέργεια κτλ. (η τιμή της είναι προσθετική των τιμών των υποσυστημάτων που αποτελούν το σύστημα)

Εντατική (Intensive) ιδιότητα: η θερμοκρασία, η πίεση, η πυκνότητα κλπ. (η τιμή της δεν είναι προσθετική των τιμών των υποσυστημάτων που αποτελούν το σύστημα)

Κατάσταση θερμοδυναμικών συστημάτων



Για την περιγραφή ενός θερμοδυναμικού συστήματος απαιτείται ο καθορισμός ενός περιορισμένου αριθμού εντατικών (I) ή/και εκτατικών (E) ιδιοτήτων (Denbigh).





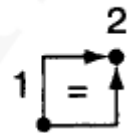
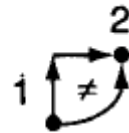
$$I_i \quad (i = 3, 4, \dots, n) = f(I_1, I_2)$$

$$E_i \quad (i = 3, 4, \dots, n) = f(I_1, I_2, E_1), \quad \text{π.χ. ο νόμος των ιδανικών αερίων}$$

$$P_{(I)} V_{(E)} = n_{(E)} R T_{(I)}$$

Ορολογία σχετικά με τα ενεργειακά ισοζύγια



Όρος	Ορισμός ή επεξήγηση		Σελίδα
Αδιαβατικό Σύστημα	Σύστημα που δεν ανταλλάσσει θερμότητα με το περιβάλλον κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας (τέλεια μονωμένο).		619
Ισοθερμοκρασιακό σύστημα	Σύστημα στο οποίο η θερμοκρασία παραμένει αμετάβλητη στη διάρκεια μιας διεργασίας.		615
Ισοβαρές σύστημα	Σύστημα στο οποίο η πίεση διατηρείται σταθερή στη διάρκεια μιας διεργασίας.		615
Ισόχωρο σύστημα	Σύστημα στο οποίο ο όγκος διατηρείται σταθερός στη διάρκεια μιας διεργασίας.		608
Καταστατική μεταβλητή (σημειακή συνάρτηση) (καταστατική συνάρτηση)	Κάθε μεταβλητή (συνάρτηση) της οποίας η τιμή εξαρτάται μόνο από την κατάσταση του συστήματος και όχι από την διαδρομή (π.χ. εσωτερική ενέργεια)		608
Μεταβλητή διαδρομής (συνάρτηση)	Κάθε μεταβλητή (συνάρτηση) της οποίας η τιμή εξαρτάται από τον τρόπο πραγματοποίησης της αλλαγής, και μπορεί να διαφέρει για διαφορετικές διαδρομές		611

Μονάδα cal (1 cal = 1 kcal = 1000 cal)



Δεδομένα διατροφής

Μέγεθος Μερίδας 2 μπισκότα (26 g)

Μερίδες ανά Κιβώτιο 8

Ποσότητα ανά Μερίδα		Βιταμίνη A 0%	•	Βιταμίνη C 0%
Θερμίδες 110	Θερμίδες λίπους 35	Ασβέστιο 0 %	•	Σίδηρος 2%
% Ημερήσια τιμή*		*Οι % ημερήσιες τιμές βασίζονται σε διαίτα 2,000 calο- rie. Οι ημερήσιες τιμές μπορεί να εξαρτώνται από τις ανάγκες σε calοrie:		
Συνολικό λίπος 4g	6%	Συνολικό λίπος	λιγότερο από 65g	80g
Κορεσμένο λίπος 4g	15%	Κορεσμένο λίπος	λιγότερο από 20g	25g
Χολεστερόλη 0mg	0%	Χολεστερόλη	λιγότερο από 300mg	300mg
Νάτριο 50 mg	2%	Νάτριο	λιγότερο από 2400mg	2400mg
Συνολικοί υδατάνθρακες 18g	6%	Συνολικοί υδατάνθρακες	300g	375g
Διαιτητικές ίνες 0 g	0%	Διαιτητικές ίνες	25g	30g
Σάκχαρα 12g				
Πρωτεΐνες 1g				

Έτσι αν η διαίτά σας αποτελείται από 2,000 θερμίδες την ημέρα, μπορείτε να υπολογί-
σετε τον αριθμό των joules ανά ώρα:

$$\frac{2000 \text{ kcal}}{\text{ημέρα}} \left| \frac{1000 \text{ cal}}{\text{kcal}} \right| \left| \frac{4.184 \text{ J}}{\text{cal}} \right| \left| \frac{1 \text{ ημέρα}}{24 \text{ ώρα}} \right| = 350,000 \text{ J/ώρα}$$

A) Θερμότητα

B) Έργο



Θερμότητα (Q) ορίζεται εκείνο το ποσό από την συνολικά ανταλλασσόμενη ενέργεια μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος, που οφείλεται στη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ τους.

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

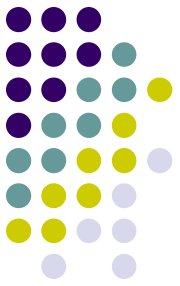
$$W = \int F dl$$

Ο ορισμός αυτός όμως δεν είναι ακριβής επειδή

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

A) Θερμότητα

B) Έργο



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

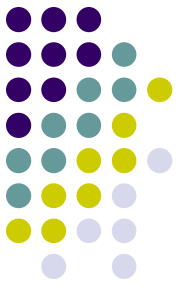
έργο την ενέργεια που μεταφέρεται προς ή από μια μηχανική κατάσταση (ή συντεταγμένη) του συστήματος και

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

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

Γ) Εσωτερική ενέργεια

Δ) Ενθαλπία

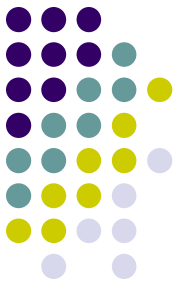


- **Εσωτερική ενέργεια** ονομάζεται το συνολικό άθροισμα της κινητικής και δυναμικής ενέργειας των δομικών στοιχείων ενός σώματος ως προς το κέντρο μάζας του σώματος και αν αυτό απομονωθεί από όλες τις εξωτερικές δυνάμεις. Συμβολίζεται με U.
- Η αύξηση της εσωτερικής ενέργειας γίνεται με προσφορά ενέργειας από το περιβάλλον. Αυτό μπορεί να συμβεί με κρούση, με ηχητικά κύματα, με αύξηση της θερμοκρασίας ή ακτινοβολήση, με χημικές αντιδράσεις, με ηλεκτρικό ρεύμα. Η μείωση της κινητικής ενέργειας γίνεται με αποβολή ενέργειας στο περιβάλλον. Αυτό γίνεται με κρούση, με αποβολή θερμότητας, με χημική αντίδραση, με ακτινοβολήση.
- **Ενθαλπία** είναι το άθροισμα της εσωτερικής ενέργειας ενός σώματος και του γινομένου της εξωτερικής πίεσης επί του όγκου που καταλαμβάνει μια ουσία. Το γινόμενο εκφράζει την ενέργεια που απαιτείται για να εκτοπίσει το σώμα το περιβάλλον του και να καταλάβει τη θέση στην οποία βρίσκεται.
- Με τον όρο **Ενθαλπία**, που προέρχεται από το ρήμα *ενθάλλω* = ζεσταίνω, κρύβω μέσα μου, περιθάλλω, χαρακτηρίζεται στη Χημεία η ενέργεια που προσφέρεται κατά τη θέρμανση ουσιών και που εγκλωβίζεται στα μόριά τους. Συνέπεια αυτού είναι ότι τα μόρια αυτά έχουν μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο από τα αρχικά μόρια. Έτσι στη γλώσσα της χημείας η ενθαλπία αποτελεί το θερμικό περιεχόμενο κάθε χημικού συστήματος η οποία και συμβολίζεται συνήθως με το γράμμα **H**. Η χημική αυτή ενέργεια παραμένει εγκλωβισμένη μέσα στο μόριο που μπορεί να αποδοθεί άλλοτε εύκολα π.χ. με σπινθήρα στη βενζίνη, και άλλοτε δύσκολα.

Γ) Εσωτερική ενέργεια

Δ) Ενθαλπία

(τέλεια διαφορικά, δηλαδή ανεξάρτητα της διαδρομής και εξαρτώμενα από την αρχική και τελική κατάσταση)



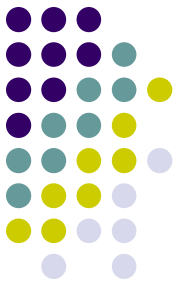
Η εσωτερική ενέργεια (U) είναι ένα μακροσκοπικό μέτρο των μοριακών, ατομικών και υποατομικών ενεργειών.

$$\bar{U} = \bar{U}(T, \bar{V}) \Rightarrow d\bar{U} = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_{\bar{V}} dT + \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial \bar{V}} \right)_T d\bar{V} \Rightarrow d\bar{U} = C_v dT \Rightarrow \bar{U}_2 - \bar{U}_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

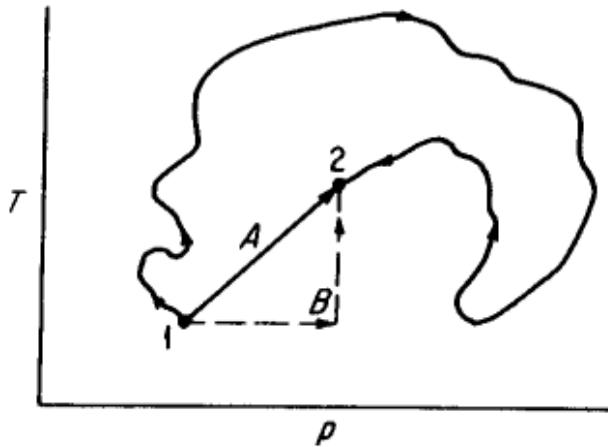
Ενθαλπία ($H=U+pV$):

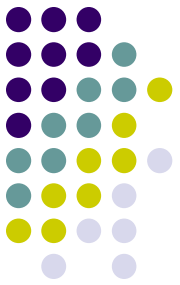
$$\bar{H} = \bar{H}(T, p) \Rightarrow d\bar{H} = \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial p} \right)_T dp \Rightarrow d\bar{H} = C_p dT \Rightarrow \bar{H}_2 - \bar{H}_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Ε) Σημειακές ή Καταστατικές συναρτήσεις



- Σημειώνεται ότι για τέλεια αέρια, η H και η U είναι συναρτήσεις μόνο της θερμοκρασίας και δεν επηρεάζονται από μεταβολές πίεσης ή όγκου.
- Δεν υπάρχουν απόλυτες τιμές ενθαλπίας και εσωτερικής ενέργειας, μόνο μεταβολές ενθαλπίας και εσωτερικής ενέργειας. Η μεταβολή της ενθαλπίας εξαρτάται μόνον από την αρχική και την τελική κατάσταση του συστήματος, ενώ η θερμότητα ή το έργο (συναρτήσεις «διαδρομής») μπορεί να διαφέρουν αφού εξαρτώνται από την διαδρομή που ακολουθήθηκε. ($\oint d\bar{H} = 0$)





Ειδικές θερμότητες: $C_p = \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_p$ $C_v = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_{\bar{v}}$

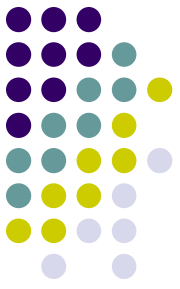
Φυσική έννοια: το ποσό της απαιτούμενης ενέργειας για την αύξηση της θερμοκρασίας μιας ουσίας κατά 1 βαθμό.

Παράδειγμα υπολογισμού της C_p

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

$$\Delta \bar{H} = (1217.3 - 1194.4) = 22.9 \text{ Btu/lb} = 12.72 \text{ kcal/kg}$$
$$C_p = \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_p \cong \left(\frac{\Delta \bar{H}}{\Delta T} \right)_p = \frac{22.9}{50} = 0.46 \frac{\text{Btu}}{(\text{lb})(\Delta^\circ\text{F})} = 0.46 \frac{\text{cal}}{(\text{g})(\Delta^\circ\text{C})}$$

Ειδική Θερμότητα



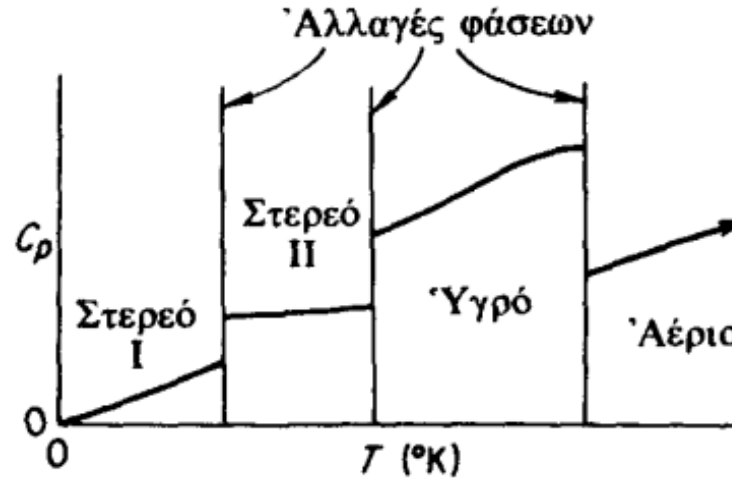
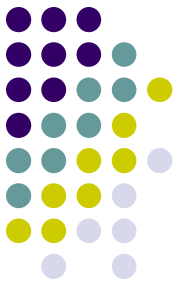
Η ειδική θερμότητα μπορεί να εκφραστεί σε μονάδες

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

Να σημειωθεί ότι: $\frac{1 \text{ Btu}}{(\text{lb})(^\circ\text{F})} = \frac{4.184 \text{ J}}{(\text{g})(^\circ\text{K})}$ και ότι $C_{p(\text{H}_2\text{O})} = 4184 \text{ J}/(\text{kg})(^\circ\text{K})$.

Τονίζεται ότι σε κάθε σύστημα μονάδων η ειδική θερμότητα εκφράζεται σαν ενέργεια διαιρεμένη με το γινόμενο της μάζας επί τη διαφορά της θερμοκρασίας.

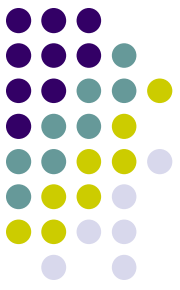
Ειδική Θερμότητα



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

- Στους $0 \text{ }^\circ\text{K}$, η ειδική θερμότητα είναι 0.
- Καθώς η θερμοκρασία ανέρχεται, η ειδική θερμότητα επίσης αυξάνει.
- Ασυνεχής συνάρτηση στα σημεία που συμβαίνουν αλλαγές φάσεων.

Επειδή μια εξίσωση ειδικής θερμότητας για μια ουσία δεν ισχύει από $0 \text{ }^\circ\text{K}$ μέχρι οποιαδήποτε θερμοκρασία \rightarrow **πειραματικός προσδιορισμός** της ειδικής θερμότητας μεταξύ των θερμοκρασιών στις οποίες συμβαίνουν αλλαγές φάσεων



Ειδική Θερμότητα

Για τέλεια μονοατομικά αέρια, η ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση είναι σταθερή ακόμη και αν η θερμοκρασία μεταβάλλεται

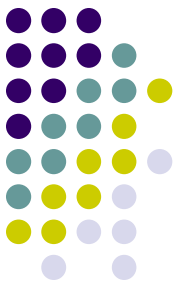
Πίνακας. Ειδικές θερμότητες τελείων αερίων.

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

n = αριθμός ατόμων ανά μόριο
 R = σταθερά των αερίων

Για τέλεια μίγματα, οι ειδικές θερμότητες των μεμονωμένων συστατικών μπορούν να υπολογιστούν ξεχωριστά και να θεωρηθεί ότι κάθε συστατικό συμπεριφέρεται σαν να ήταν μόνο του.

Ειδική Θερμότητα



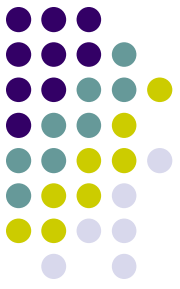
Οι περισσότερες εξισώσεις για τις ειδικές θερμότητες στερεών, υγρών και αερίων είναι **εμπεικές**. Η ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση, C_p , εκφράζεται συνήθως σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας υπό μορφή σειράς, με σταθερές a , b , c , κλπ. Για παράδειγμα:

$$C_p = a + bT \quad \text{ή} \quad C_p = a + bT + cT^2 \quad (T \text{ σε } ^\circ\text{C}, ^\circ\text{F}, ^\circ\text{R}, ^\circ\text{K})$$

$$\text{ή} \quad C_p = a + bT + c \frac{1}{\sqrt{T}} \quad (T \text{ σε } ^\circ\text{R}, ^\circ\text{K} \text{ υποχρεωτικά})$$

$$\text{Σχετική ειδική θερμότητα} = \frac{\text{Ειδική θερμότητα μιας ουσίας}}{\text{Ειδική θερμότητα ουσίας αναφοράς (π.χ. } C_p(\text{H}_2\text{O}) = 1)}$$

Υπολογισμός Ειδικών Θερμοτήτων



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

- **Υγρά**

Υδατικά διαλύματα. Χρήση της ειδικής θερμότητας του νερού.

Παράδειγμα, η ειδική θερμότητα ενός διαλύματος 21.6% NaCl υπολογίζεται ίση με 0.784 cal/(g) (°C), ενώ η πειραματική τιμή της στους 25°C είναι 0.806 cal / (g) (°C) (σχετικά καλή συμφωνία).

Οργανικά υγρά. Μια απλή και αρκετά ακριβής σχέση μεταξύ C_p και μοριακού βάρους είναι η $C_p = kM^a$, όπου M είναι το μοριακό βάρος και τα k και a είναι σταθερές.

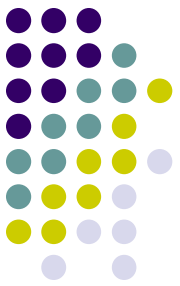
- **Αέρια και Ατμοί**

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

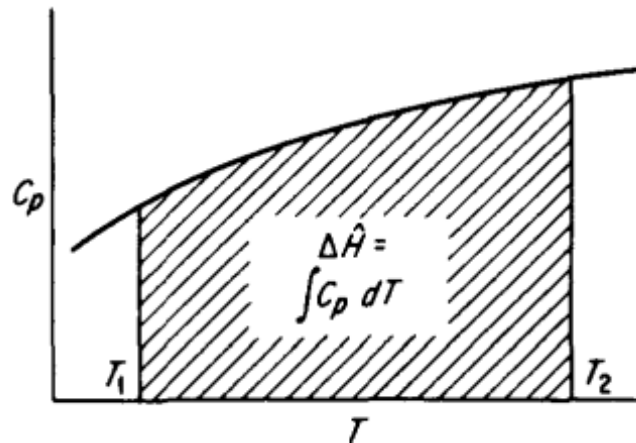
$$C_p = \frac{(4.0 - s)(T + 670)}{6450}$$

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

Υπολογισμός μεταβολών ενθαλπίας χωρίς αλλαγή φάσης



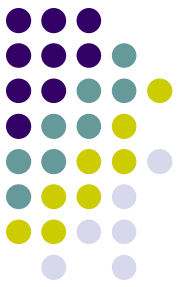
Αν χρησιμοποιηθούν ειδικές θερμότητες για τον υπολογισμό μεταβολών ενθαλπίας σύμφωνα με την εξίσωση $\int_{H_1}^{H_2} d\bar{H} = \Delta\bar{H} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$, η ΔH αντιπροσωπεύει την επιφάνεια κάτω από την καμπύλη του Σχήματος:



Αν η ειδική θερμότητα εκφράζεται σαν $C_p = a + bT + cT^2$, τότε

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

Υπολογισμός μεταβολών ενθαλπίας χωρίς αλλαγή φάσης



Μέση ειδική θερμότητα:
$$C_{pm} = \frac{\bar{H}_2 - \bar{H}_1}{T_2 - T_1}$$

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

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

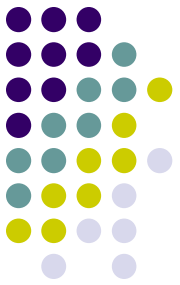
Αν η ειδική θερμότητα εκφράζεται από τη σχέση

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

τότε η C_{pm} είναι

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

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



Παράδειγμα 1

Υπολογίστε τη μεταβολή της ενθαλπίας για 1 kg mole αζώτου (N_2) που θερμαίνεται υπό σταθερή πίεση (1 atm) από τούς $18\text{ }^\circ\text{C}$ στους $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

Λύση:

Η ειδική θερμότητα του N_2 σε διάφορες θερμοκρασίες δίνεται σε Πίνακες Συνθήκες αναφοράς $0\text{ }^\circ\text{C}$:

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

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

Βάση: 1 kg mole N_2

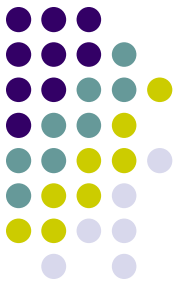
$$\Delta \bar{H}_{1100-18} = \Delta \bar{H}_{1100} - \Delta \bar{H}_{18} =$$

$$7.551 \times (1100 - 0^\circ\text{C}) - 6.960 (18 - 0^\circ\text{C}) = 8181 \text{ kcal/kg mole}$$

Αν οι συνθήκες αναφοράς δεν είναι 0°C , $0\text{ }^\circ\text{F}$ κλπ., τότε θα ίσχυε:

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

Παράδειγμα 2

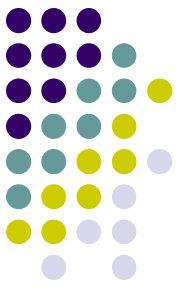


Τα στερεά απόβλητα μπορούν να μετατραπούν σε ακίνδυνα για το περιβάλλον αέρια σε κλιβάνους αποτέφρωσης. Τα θερμά αέρια καύσης όμως πρέπει να ψυχθούν ή να αραιωθούν με αέρα. Μια μελέτη οικονομικής σκοπιμότητας έδειξε ότι η καύση στερεών αστικών αποβλήτων έδωσε αέριο με την παρακάτω σύσταση (επί ξηράς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

CO ₂	9.2
CO	1.5
O ₂	7.3
N ₂	82.0

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

Λύση



Οι εξισώσεις της ειδικής θερμότητας είναι (T σε $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $C_p = \text{kcal}/(\text{kg mole}) (^{\circ}\text{C})$)

$$\begin{aligned} \text{N}_2 & : C_p = 6.919 + 1.365 \times 10^{-3}T - 2.271 \times 10^{-7}T^2 \\ \text{O}_2 & : C_p = 7.129 + 1.407 \times 10^{-3}T - 1.791 \times 10^{-7}T^2 \\ \text{CO} & : C_p = 6.890 + 1.436 \times 10^{-3}T - 2.387 \times 10^{-7}T^2 \\ \text{CO}_2 & : C_p = 8.896 + 8.240 \times 10^{-3}T - 34.05 \times 10^{-7}T^2 \end{aligned}$$

Βάση : 1 kg mole αερίου

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

$$\begin{aligned} \text{N}_2 & : 0.82 (6.919 + 1.365 \times 10^{-3}T - 2.271 \times 10^{-7}T^2) \\ \text{O}_2 & : 0.073 (7.129 + 1.407 \times 10^{-3}T - 1.791 \times 10^{-7}T^2) \\ \text{CO} & : 0.015 (6.890 + 1.436 \times 10^{-3}T - 2.387 \times 10^{-7}T^2) \\ \text{CO}_2 & : 0.092 (8.896 + 8.240 \times 10^{-3}T - 34.05 \times 10^{-7}T^2) \\ C_{p, \text{ολικό}} & = 7.1158 + 2.0016 \times 10^{-3}T - 5.1614 \times 10^{-7}T^2 \end{aligned}$$

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

Η απλούστερη και ταχύτερη μέθοδος υπολογισμού είναι η χρησιμοποίηση βιβλιογραφικών δεδομένων ενθαλπίας. Αν δεν υπάρχουν δεδομένα για την ενθαλπία, θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν οι ειδικές θερμότητες ή οι μέσες ειδικές θερμότητες.

Παράδειγμα 3

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

Λύση:

Η ειδική θερμότητα του N₂ σε διάφορες θερμοκρασίες δίνεται σε Πίνακες Συνθήκες αναφοράς 0 °C:

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

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

Βάση: 1 kg mole N₂

$$\Delta \bar{H}_{1100-18} = \Delta \bar{H}_{1100} - \Delta \bar{H}_{18} =$$

$$7.551 \times (1100 - 0^\circ\text{C}) - 6.960 (18 - 0^\circ\text{C}) = 8181 \text{ kcal/kg mole}$$

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

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



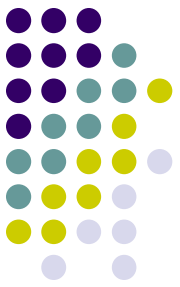
Επαναλάβετε το **Παράδειγμα 1** χρησιμοποιώντας τούς πίνακες ενθαλπίας. Για την ίδια μεταβολή όπως στο Παράδειγμα 1, έχουμε τις παρακάτω τιμές:

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

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

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

Μεταβολές Ενθαλπίας για αλλαγές φάσεων



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

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

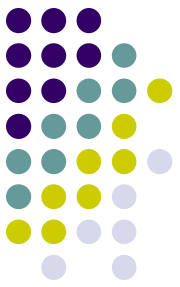
Θερμότητα εξάτμισης, η μεταβολή ενθαλπίας για την αλλαγή από υγρή σε αέρια φάση,

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

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

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

Προσεγγιστικές μέθοδοι



Θερμότητα τήξης

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

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

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

Θερμότητα εξάτμισης

1. Εξίσωση Kistyakowsky

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

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

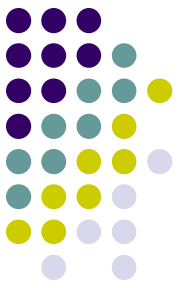
όπου $\Delta \bar{H}_{ub}$ = μοριακή θερμότητα εξάτμισης στην θερμοκρασία T_b , σε cal/g mole
 T_b = κανονικό σημείο βρασμού, °K

2. Εξίσωση Clausius – Clapeyron

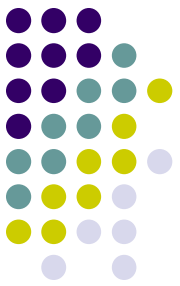
Η εξίσωση Clapeyron είναι μια ακριβής θερμοδυναμική σχέση ανάμεσα στην κλίση της καμπύλης της τάσης ατμών και στη μοριακή θερμότητα εξάτμισης, καθώς και τις άλλες μεταβλητές που αναφέρονται παρακάτω:

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

Ο 1^{ος} Θερμοδυναμικός νόμος – Γενικό ισοζύγιο ενέργειας



- Ο 1^{ος} νόμος της θερμοδυναμικής ασχολείται με τις μεταβολές ενέργειας μέσα σε ένα σύστημα.
- Όταν ένα υγρό μεταπίπτει σε στερεή κατάσταση απελευθερώνεται θερμότητα, ενώ για την μετατροπή ενός υγρού σε αέριο απαιτείται η λήψη θερμότητας. Οι μεταβολές ενέργειας μπορεί να συνοδεύονται ή όχι από μεταβολές της μάζας του συστήματος.
- Επειδή δεν υπάρχει η δυνατότητα άμεσης μέτρησης της ενέργειας, οι μεταβολές ενέργειας μετρούνται με βάση τις μεταβολές των ιδιοτήτων του συστήματος
- Ο 1^{ος} θερμοδυναμικός νόμος αποτελεί το μέσο για τον υπολογισμό των μεταβολών ενέργειας και για την ανάπτυξη σχέσεων μεταξύ των μεταβολών ενέργειας και των ιδιοτήτων ενός συστήματος .
- Η απλούστερη διατύπωση του πρώτου θερμοδυναμικού νόμου είναι ότι η **ενέργεια διατηρείται**.



- Η μαθηματική του διατύπωση για οποιοδήποτε σύστημα μπορεί να είναι η παρακάτω σχέση που αποτελεί και το γενικευμένο ισοζύγιο ενέργειας ενός συστήματος:

$$\text{Εισροή ενέργειας} = \text{Εκροή ενέργειας} + \text{Συσώρευση ενέργειας}$$

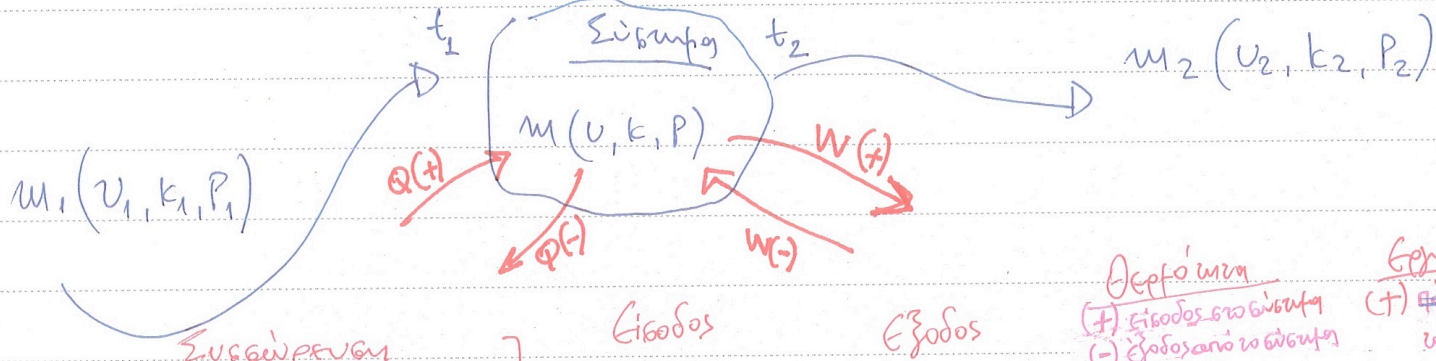
ή λεπτομερώς

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

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

$$E = U + K + P$$

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



$$m_{t_2} (\bar{U} + \bar{K} + \bar{P})_{t_2} - m_{t_1} (\bar{U} + \bar{K} + \bar{P})_{t_1} = (\bar{U}_1 + \bar{K}_1 + \bar{P}_1) m_1 - (\bar{U}_2 + \bar{K}_2 + \bar{P}_2) m_2 + Q - W + P_1 \bar{V}_1 m_1 - P_2 \bar{V}_2 m_2$$

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

Εξόδος - Είσοδος

Θερμότητα
 (+) είσοδος στο σύστημα
 (-) είσοδος από το σύστημα
 Έργο (Μηχανικό)
 (+) απόδοσης από το σύστημα στο περιβάλλον
 (-) έργο από το περιβάλλον στο σύστημα

- ενέργεια πίεσης
- ενέργεια ποίσεως

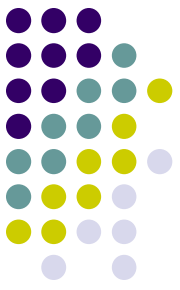
$$W_1 = \int_0^l F \cdot dl = \int_0^{\bar{V}_1} p d\bar{V} = P(\bar{V}_1 - 0) = P\bar{V}_1$$

(Έργο από το περιβάλλον στο σύστημα)
 P\bar{V} (στατικό) **Αμελητέο**

- 1) Κλειστό ή Αδυναμικό σύστημα (απουσία μεταφοράς μάζας, $m_1 = m_2 = 0$)
 $\Delta E = Q - W$ 1^ο Θερμodynamικό Αξίωμα για ένα κλειστό σύστημα
- 2) Μηδενική ανταλλαγή ενέργειας, απουσία μεταφοράς μάζας ($\Delta E = 0, m_1 = m_2 = 0$)
 $Q = W$
- 3) Μηδενική ανταλλαγή ενέργειας, ποί μάζας ($\Delta E = 0$)
 $\Delta [(\bar{H} + \bar{K} + \bar{P})]m = Q - W$
- 4) Μηδενική ανταλλαγή ενέργειας, $Q = 0, W = 0, \bar{K} = 0, \bar{P} = 0, \Delta E = 0$
 $\Delta \bar{H} = 0 \rightarrow$ αναφέρεται 100% στην ενθαλπία

- 5) Μηδενική ανταλλαγή ενέργειας ($\Delta E = 0$), $\bar{K} = 0, \bar{P} = 0$
 $\Delta(m\bar{H}) = Q - W$

Γενικό ισοζύγιο ενέργειας



Ας θεωρηθεί ένα γενικό σύστημα στο οποίο εισέρχεται μάζα m_1 μιας ουσίας την χρονική στιγμή t_1 και εξέρχεται μάζα m_2 την χρονική στιγμή t_2 . Τότε:

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

συσσώρευση = είσοδος - έξοδος + παραγωγή στο σύστημα - κατανάλωση στο σύστημα

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

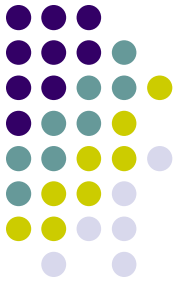
ή απλούστερα

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

- όπου
- Δ το σύμβολο διαφοράς (έξοδος μείον είσοδος, εκροή μείον εισροή, ή τελικός χρόνος μείον αρχικός χρόνος)
 - H η ενθαλπία
 - Q η θερμότητα την οποία απορροφά το σύστημα από το περιβάλλον (είναι θετικό όταν η θερμότητα εισέρχεται στο σύστημα)
 - W Μηχανικό έργο που παράγεται από το σύστημα (είναι θετικό όταν το έργο παράγεται ή αποδίδεται από το σύστημα στο περιβάλλον)

Παράδειγμα 1

$$\Delta E = E_{t2} - E_{t1} = -\Delta \left[\left(\bar{H} + \bar{K} + \bar{P} \right) m \right] + Q - W$$



Δρομφόρος βγαίνει από τη σκιά της γης και θερμαίνεται. Ο περιεχόμενος αέρας ζυγίζει 4 kg στους 20°C και έχει εσωτ. ενέργεια 8×10^5 J/kg. Από την ακτινοβολία των ήλων προσδίδεται ενέργεια στον αέρα υπό μορφή θερμότητας μέχρι η εσωτ. ενέργεια να γίνει $10,04 \times 10^5$ J/kg

α) Πόση θερμότητα έχει απορροφήσει ο αέρας

β) Αν κάποια μηχανή στο διαδωμήνιο δίνει έργο $0,110 \times 10^5$ J στον αέρα, ποιά είναι η ανάνηση του α) $\times 10^5$

Σύστημα: Ο αέρας \Rightarrow Άπνοια μεταφοράς μάζας $\Rightarrow \Delta K, P = 0 \Rightarrow \Delta E = Q - W \Rightarrow \Delta U = Q - W$

Βάση: 1 kg αέρα

α) $\Delta U = (10,04 - 8) \times 10^5 = 2,04 \times 10^5$ J/kg $\Rightarrow Q = 2,04 \times 10^5$ J/kg \Rightarrow $Q = 8,16 \times 10^5$ J

η πρόσημο (+)
Απορρόφηση από το σύστημα

β) $\Delta U = Q - W \Rightarrow Q = \Delta U + W \Rightarrow Q = (8,16 \times 10^5) + (-0,110 \times 10^5) = 8,05 \times 10^5$ J

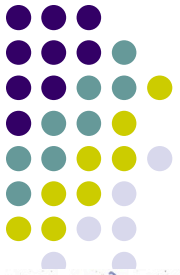
Δυναμικό πρόσημο
Επειδή η μηχανή προσδίδει έργο στον αέρα, δηλ. σύστημα

Δηλ. απαιτείται μικρότερο ποσό θερμότητας για την ίδια μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας

Επειδή προσδίδεται έργο στον αέρα

Παράδειγμα 2

$$\Delta E = E_{t2} - E_{t1} = -\Delta \left[\left(\bar{H} + \bar{K} + \bar{P} \right) m \right] + Q - W$$



Αέρας συμπιέζεται από 1 atm και 255°K (\bar{H} : 116,9 cal/g) σε 10 atm και 278°K (\bar{H} : 121,7 cal/g).
 Η ταχύτητα του αέρα στην έξοδο του συμπιεστή είναι 61 m/s. Πόση είναι η απαιτούμενη ιηροδύναμη
 του συμπιεστή για φορτίο 90 kg/h αέρα?



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

$$\Delta E = 0, \quad m_1 = m_2 = 0 \quad (\text{όχι ενδοίρεση αέρα})$$

$$Q = 0 \quad (\text{όχι ανταλλαγή θερμότητας})$$

P = αμελητέοι

$$\Rightarrow W = -\Delta \left(\bar{H} + \frac{v^2}{2} \right) = - \left[(121,7 - 116,9) + \frac{61^2 - 0^2}{2} \right] = - \left[(4,8 \text{ kcal/kg}) + 1860,5 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \left(\frac{1}{\text{kg}} \right) \cdot \frac{1}{4,18} \text{ cal} \right] \Rightarrow$$

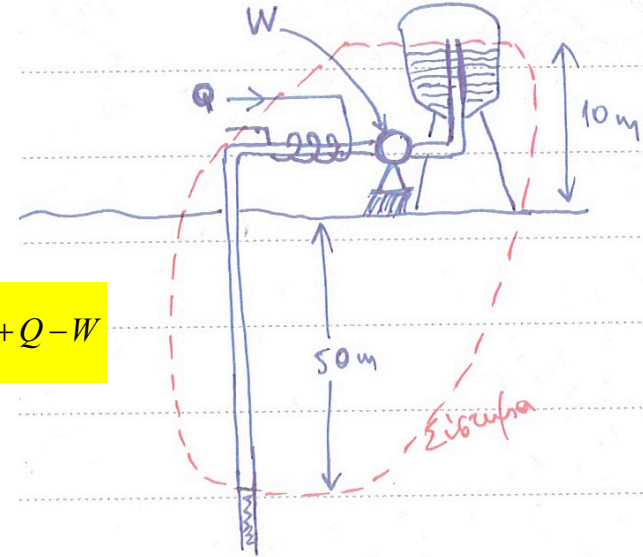
$$\Rightarrow W = - \left[4,8 \text{ kcal/kg} + 0,44 \text{ kcal/kg} \right] = -5,24 \text{ kcal/kg} \quad \left(\text{Έργο από το Περιβάλλον στο σύστημα (αέρα) δυν. αρνητικό πρόσημο} \right)$$

$$\frac{5,24 \text{ kcal}}{\text{kg}} \cdot \frac{4,18 \times 10^3 \text{ J}}{\text{kcal}} \cdot \frac{1 \text{ HP}}{745,7 \text{ (J/s)}} \cdot \frac{90 \text{ kg}}{\text{h}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = 0,73 \text{ HP}$$

Παράδειγμα 3

- Ρυθμός άντλησης $2 \text{ m}^3/\text{h}$
- Θερμαντήρας $10\,000 \text{ kcal/h}$
- Απώλειες θερμότητας $8\,000 \text{ kcal/h}$
- Αντλία ισχύος $6 \text{ HP} \rightarrow 55\%$ άντληση, υπόλοιπο απώλειες
- ? Ποιά η μεταβολή της θερμοκρασίας του νερού όταν φτάσει στο δεξαμενί

$$\Delta E = E_{i2} - E_{i1} = -\Delta \left[\left(\bar{H} + \bar{K} + \bar{P} \right) m \right] + Q - W$$



Δεν έχουμε εισαγωγή ενέργειας στο ξίσωψα $\Rightarrow \Delta E = 0 \Rightarrow \Delta \left[\left(\bar{H} + \bar{E} + \bar{P} \right) m \right] = Q - W$

Βάση: 1 h λειτουργίας

- $\bar{K}_1 = \bar{K}_2 = 0$ (δεν κυκλοφορεί η διαφορά των αγωγών μεταφοράς \rightarrow υποθέτουμε ίδιες διατομές και άρα παρατηρούμε ταχύτητες v_1 ή v_2)
- $m \Delta \bar{P} = m g \Delta h = \frac{2000 \text{ kg}}{\text{h}} \left| \frac{9.81 \text{ m}}{\text{s}^2} \right| \left| \frac{60 \text{ m}}{\text{h}} \right| = 1177.2 \text{ kJ/h} \text{ ή } 281.3 \text{ kcal/h}$
- $Q = 10\,000 - 8\,000 = 2\,000 \text{ kcal/h}$ δίνεται στο ξίσωψα
- $W = \frac{6 \text{ HP}}{1 \text{ HP}} \left| \frac{55\%}{745.7 \text{ (J/s)}} \right| \left| \frac{3600 \text{ s}}{\text{h}} \right| = -8.859 \text{ kJ/h} \text{ ή } -2.117 \text{ kcal/h}$

$$\Delta H + \Delta K + \Delta P = Q - W \Rightarrow \Delta H + 0 + 281.3 = 2000 - (-2.117) \Rightarrow \Delta H = 3836 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H = m c_p \Delta T \Rightarrow 3836 = 2000 \cdot 1 \cdot \Delta T \Rightarrow \Delta T = 1.92^\circ \text{C}$$

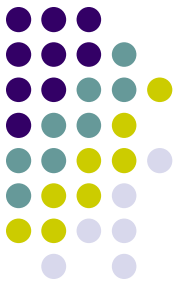
Γ) Εσωτερική ενέργεια

Δ) Ενθαλπία



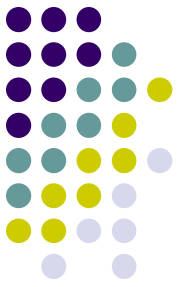
- **Εσωτερική ενέργεια** ονομάζεται το συνολικό άθροισμα της κινητικής και δυναμικής ενέργειας των δομικών στοιχείων ενός σώματος ως προς το κέντρο μάζας του σώματος και αν αυτό απομονωθεί από όλες τις εξωτερικές δυνάμεις. Συμβολίζεται με U.
- Η αύξηση της εσωτερικής ενέργειας γίνεται με προσφορά ενέργειας από το περιβάλλον. Αυτό μπορεί να συμβεί με κρούση, με ηχητικά κύματα, με αύξηση της θερμοκρασίας ή ακτινοβολία, με χημικές αντιδράσεις, με ηλεκτρικό ρεύμα. Η μείωση της κινητικής ενέργειας γίνεται με αποβολή ενέργειας στο περιβάλλον. Αυτό γίνεται με κρούση, με αποβολή θερμότητας, με χημική αντίδραση, με ακτινοβολία.
- **Ενθαλπία** είναι το άθροισμα της εσωτερικής ενέργειας ενός σώματος και του γινομένου της εξωτερικής πίεσης επί του όγκου που καταλαμβάνει μια ουσία. Το γινόμενο εκφράζει την ενέργεια που απαιτείται για να εκτοπίσει το σώμα το περιβάλλον του και να καταλάβει τη θέση στην οποία βρίσκεται.
- Με τον όρο **Ενθαλπία**, που προέρχεται από το ρήμα *ενθάλλω* = ζεσταίνω, κρύβω μέσα μου, περιθάλλω, χαρακτηρίζεται στη Χημεία η ενέργεια που προσφέρεται κατά τη θέρμανση ουσιών και που εγκλωβίζεται στα μόριά τους. Συνέπεια αυτού είναι ότι τα μόρια αυτά έχουν μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο από τα αρχικά μόρια. **Έτσι στη γλώσσα της χημείας η ενθαλπία αποτελεί το θερμικό περιεχόμενο κάθε χημικού συστήματος.** Η χημική αυτή ενέργεια παραμένει εγκλωβισμένη μέσα στο μόριο που μπορεί να αποδοθεί άλλοτε εύκολα π.χ. με σπινθήρα στη βενζίνη, και άλλοτε δύσκολα.

Πρότυπη Θερμότητα Αντίδρασης ή Θερμοτονισμός αντίδρασης (ΔH_{rxn})



- η μεταβολή ενέργειας που παρατηρείται σαν αποτέλεσμα μιας αντίδρασης
- η ενέργεια που εκλύεται ή απορροφάται εξαιτίας της αντίδρασης (σαν **θερμότητα** σε ορισμένα πειράματα ή και σαν **εσωτερική ενέργεια** ή άλλη μορφή ενέργειας)
- Η ενέργεια που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης προέρχεται από τη **λύση ή το σχηματισμό δεσμών** μεταξύ των ατόμων των αντιδρώντων μορίων.
- Σε μια **εξώθερμη αντίδραση**, η ενέργεια δεσμών των προϊόντων της αντίδρασης είναι μικρότερη από εκείνη των αντιδρώντων, με αποτέλεσμα να υπάρχει πλεόνασμα ενέργειας που απελευθερώνεται.

Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού



Επειδή η εύρεση και ταξινόμηση ΟΛΩΝ των Πρότυπων Θερμοτήτων Αντίδρασης ΟΛΩΝ των πιθανών αντιδράσεων δεν είναι καθόλου πρακτική διαδικασία

Υπολογισμός από την **Πρότυπη Θερμότητα (ενθαλπία) Σχηματισμού** των ενώσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση

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

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

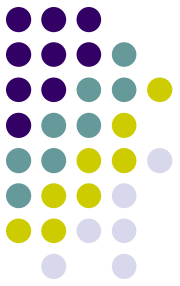
$$\Delta \bar{H}_A = \Delta \bar{H}_{fA}^o + \int_{T_{ref}}^T C_{pA} dT$$

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

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

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

Αισθητή Θερμότητα



Αν ένα μείγμα διέρχεται μέσα από ένα σύστημα χωρίς να λάβει χώρα αντίδραση, τα συστατικά στην είσοδο και στην έξοδο θα είναι τα ίδια. Για ένα μείγμα δύο συστατικών ισχύει:

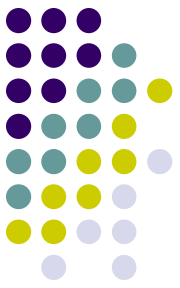
$$\text{Ενθαλπία εισόδου: } \Delta H_{\text{εισ.}} = n_1 \Delta \bar{H}_{f1}^o + n_2 \Delta \bar{H}_{f2}^o + \int_{T_{\text{ref}}}^{T_{\text{εισ.}}} (n_1 C_{p1} + n_2 C_{p2}) dT$$

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

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

Σημείωση: για $T_{\text{εισ.}} = T_{\text{εξ.}} = T_{\text{ref}}$ ισχύει $\Delta H = 0$

Υπολογισμός Πρότυπης ενθαλπίας σχηματισμού



Στην περίπτωση που **υπάρχει χημική αντίδραση**, (π.χ. τα συστατικά 1 και 2 εισέρχονται σε ένα σύστημα και αντιδρώντας δίδουν τα συστατικά 3 και 4 τα οποία και εξέρχονται) τότε ισχύει:

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

Από την τελευταία εξίσωση και με **θερμιδόμετρα συνεχούς ροής ή κλειστά θερμιδόμετρα-οβίδες** (δηλ. $T_{\text{εισ.}} = T_{\text{εξ.}} = T_{\text{ref}}$) υπολογίζονται οι πρότυπες θερμότητες (ενθαλπίες) σχηματισμού.

Υπολογισμός Πρότυπης ενθαλπίας σχηματισμού



Για μέτρηση:

- σε συσκευή συνεχούς ροής,
- χωρίς έργο ($W=0$),
- της οποίας η θερμοκρασία κρατείται σταθερή ίση προς τη θερμοκρασία αναφοράς ($T_{εις} = T_{εξοδ} = T_{ref}$), με αποτέλεσμα: οι αισθητές θερμότητες (τα ολοκληρώματα) είναι ίσες με μηδέν,
- στην οποία η συσσώρευση ενέργειας είναι μηδενική ($\Delta E=0$)

η εξίσωση ενέργειας $\Delta E = E_{t2} - E_{t1} = -\Delta \left[\left(\bar{H} + \bar{K} + \bar{P} \right) m \right] + Q - W$ γίνεται:

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

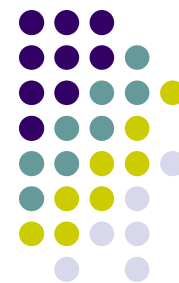
και

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

Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού αναφέρεται σε μια συγκεκριμένη αντίδραση σχηματισμού **όχι απαραίτητα πραγματική, αλλά μπορεί και υποθετική** για τον σχηματισμό ενός mole μιας ένωσης από τα στοιχεία που την αποτελούν.

Αν αυθαίρετα ορισθεί ότι η ενθαλπία σχηματισμού κάθε στοιχείου στην πρότυπη κατάσταση έχει μηδενική τιμή, τότε είναι δυνατόν να εκφραστούν οι θερμότητες σχηματισμού των ενώσεων στους 25°C και 1atm.

Πρότυπος θερμοτονισμός αντίδρασης



Από τις πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού των ενώσεων που είναι ταξινομημένες σε πίνακες μπορεί να υπολογιστεί ο **πρότυπος θερμοτονισμός κάθε δυνατής αντίδρασης** χρησιμοποιώντας την ιδιότητα ότι η ενθαλπία είναι καταστατική ιδιότητα.

Στους θερμοχημικούς υπολογισμούς χρησιμοποιούνται ορισμένες συμβάσεις:

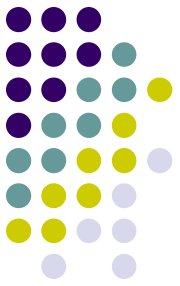
1. Τα αντιδρώντα γράφονται στο αριστερό και τα προϊόντα στο δεξιό μέρος.
2. Πρέπει να καθορίζονται οι συνθήκες, δηλαδή οι φάση, η θερμοκρασία και οι πίεση εκτός αν οι δύο τελευταίες είναι οι πρότυπες συνθήκες.
3. Οι θερμοτονισμοί των αντιδράσεων, οι μεταβολές ενθαλπίας και όλα τα συστατικά υποτίθενται ότι βρίσκονται στις πρότυπες συνθήκες ($^{\circ}$), εκτός αν καθορίζεται διαφορετικά.
4. Αν δεν καθορίζονται τα ποσά των αντιδρώντων υλικών, θεωρείται ότι τα αντιδρώντα βρίσκονται στη στοιχειομετρική αναλογία.

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

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

Παράδειγμα

Έμμεσος υπολογισμός των ενθαλπιών σχηματισμού

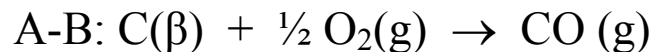
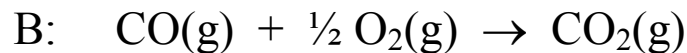
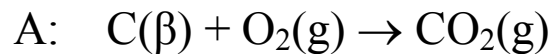


Να προσδιορισθεί η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του CO, εάν είναι γνωστός ο πρότυπος θερμοτονισμός των αντιδράσεων καύσεων του C και του CO προς CO₂.

Λύση

Βάση 1 g mole CO

Αντιδράσεις :

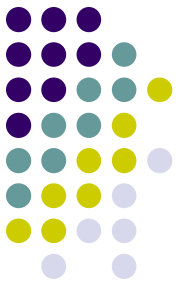


$$\Delta \bar{H}_{rxn A-B}^o = (-94.042) - (-67.636) = \Delta \bar{H}_f^o = -26.416 \text{ kcal/g mole}$$

$\Delta \bar{H}_{rxn}^o$ (πειραματική)

-94.042 kcal/g mole

-67.636 kcal/g mole



Παράδειγμα : Υπολογισμός του θερμοτονισού αντίδρασης

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

Λύση:

Βάση: 4 g mole NH_3

Από πίνακες λαμβάνεται ότι:

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

Ισχύει:

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

Άρα για τα 5 g mole NH_3 ισχύει:

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



Παράδειγμα : Υπολογισμός της ενθαλπίας σχηματισμού με αλλαγή φάσης

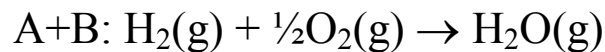
Αν η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ είναι $-68.317 \text{ kcal/g mole}$ και η θερμότητα εξάτμισης είναι $+10.519 \text{ kcal/g mole}$ στους 25°C και 1 atm , ποια είναι η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού για το $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$;

Λύση:

Βάση: 1 g mole H_2O

Ισχύει για την αντίδραση A:

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



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

Παράδειγμα

Η αντίδραση $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ είναι πολύ ευνοϊκή στην χημική βιομηχανία και λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες \gg των 25°C . Επειδή όμως να δεδομένα να χρησιμοποιούνται αναφέρονται στους 25°C θα πρέπει πρώτα να υπολογιστεί η πρόσημη θερμότητα αντίδρασης στους 25°C . Στη θερμοκρασία αυτή και σε πίεση $1\text{ atm} \approx 1\text{ bar}$ το H_2O είναι υγρό, παρ'ότι κατά θεωρητικά ως πρόσημη κατάσταση όλων των αντιδρώντων ή προϊόντων η κατάσταση των ιδανικά αερίων για 25°C , 1 bar .

Στοιχείο/Έκδοση	Αντίδραση Σχηματισμού	$\Delta H_{f,298}^\circ$
$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	-393.509 J
$\text{H}_2(\text{g})$	① $\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$	393.509 J
$\text{CO}(\text{g})$	② $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g})$	-110.525 J
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	③ $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.818 J
Αδραση ①, ②, ③ \Rightarrow $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$		$\Delta H_{f,298}^\circ = 41.116\text{ J}$

Το άδραση της ενθαλπίας 1 g-mole CO και $1\text{ g-mole H}_2\text{O}$ είναι μεγαλύτερο κατά 41.116 J από το άδραση της ενθαλπίας 1 g-mole CO_2 και 1 g-mole H_2 όταν κάθε προϊόν και αντιδρών θεωρείται καθαρό αέριο σε θεμ. 25°C , σε κατάσταση ιδανικά αερίων ή πίεση 1 bar .

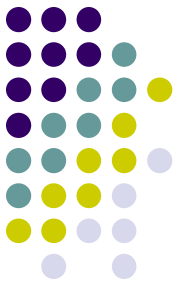
$\Delta H > 0 \Rightarrow$ Η προϊόντων $>$ Η αντιδρώντων \Rightarrow Ενδόθετη

$\Delta H < 0 \Rightarrow$ Εξώθετη

Επειδή το H_2O σε 1 atm , 25°C είναι υγρό, έβλεπε είχατε την πρόσημη θερμότητα σχηματισμού των υγρών νερά. Θα έπρεπε να προστεθεί και η επίδραση των να εκφείξουν την μεταβολή της φυσικής κατάστασης των νερά

$\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$	$\Delta H_{f,298}^\circ = 393.509\text{ J}$
$\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g})$	$= -110.525\text{ J}$
$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$= -285.830\text{ J}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$= 44.012\text{ J}$
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\Delta H_{f,298}^\circ = 41.166\text{ J}$

Πρότυπη Θερμότητα καύσης



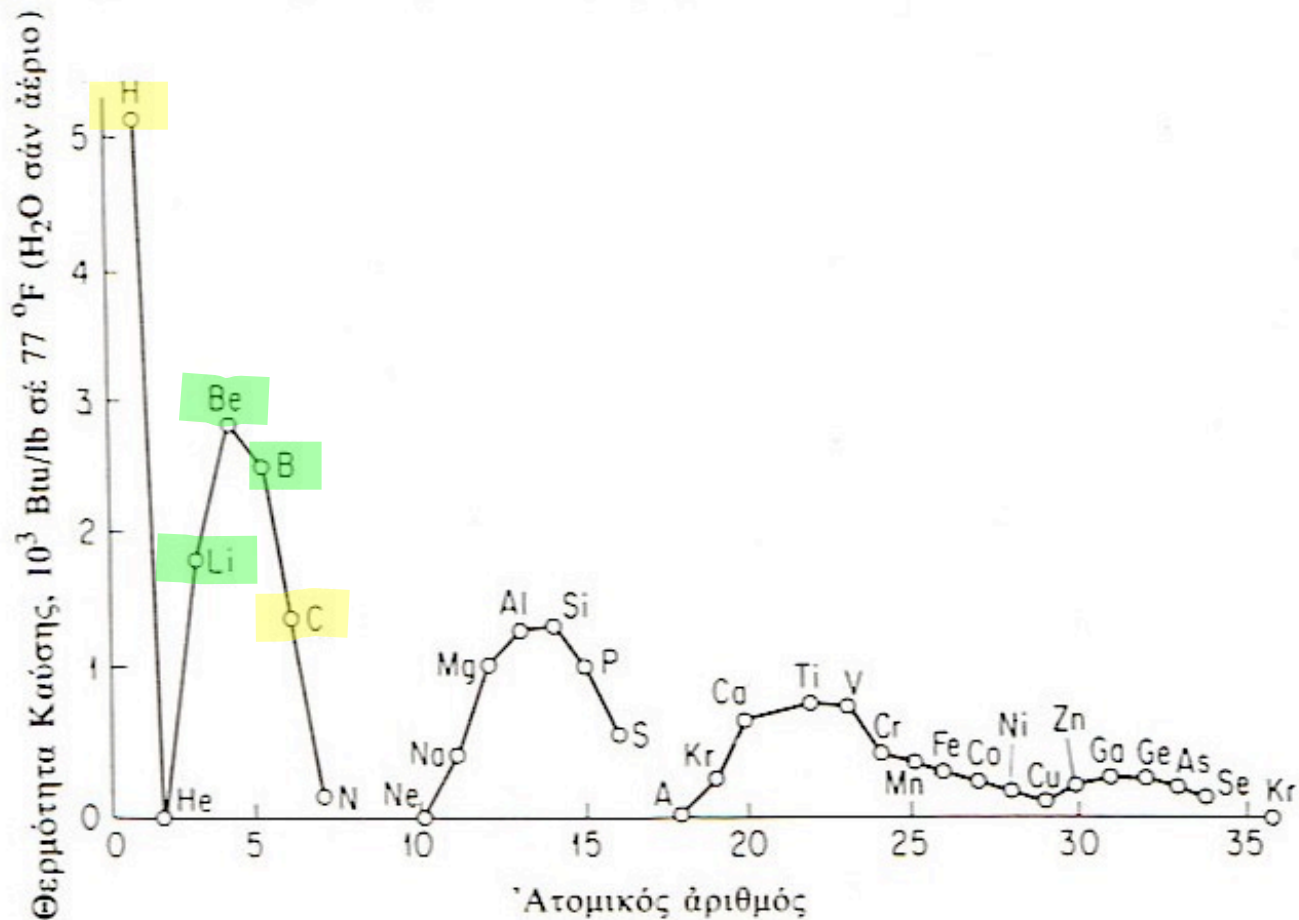
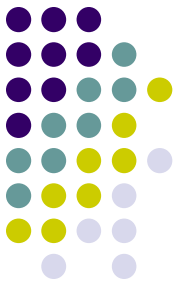
- Οι πρότυπες θερμότητες καύσης αποτελούν ένα **δεύτερο τρόπο έκφρασης θερμοχημικών δεδομένων** που είναι χρήσιμα για θερμοχημικούς υπολογισμούς.
- Για τις πρότυπες θερμότητες καύσεις **δεν** χρησιμοποιούνται οι ίδιες συμβάσεις με τις πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού.

Οι συμβάσεις που χρησιμοποιούνται για τις πρότυπες θερμότητες καύσεις είναι:

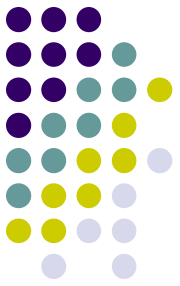
1. Η ένωση οξειδώνεται με το O_2 ή κάποια άλλη ουσία και δίνει προϊόντα $CO_2(g)$, $H_2O(l)$, κλπ.
2. Οι συνθήκες αναφοράς εξακολουθούν να είναι $25^\circ C$ και $1\ atm$.
3. Ορίζονται μηδενικές τιμές της $\Delta \bar{H}_c^\circ$ για ορισμένα προϊόντα οξείδωσης όπως για παράδειγμα $CO_2(g)$, $H_2O(l)$,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

Πρότυπη Θερμότητα καύσης

- Η πρότυπη θερμότητα καύσης δεν μπορεί να είναι ποτέ θετική και είναι πάντοτε αρνητική. Θετική τιμή θα σήμαινε ότι η ουσία δεν καίγεται ούτε οξειδώνεται.
- Στην αναζήτηση καλύτερων καυσίμων υψηλού ενεργειακού περιεχομένου ενδιαφέρει ιδιαίτερα η θερμότητα καύσης κάθε στοιχείου εκφρασμένη σαν ενέργεια/ μονάδα μάζας.

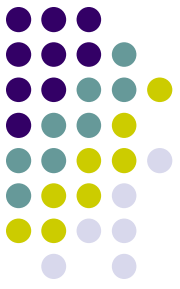


Θερμαντική δύναμη



- Για καύσιμα όπως το κάρβουνα ή το πετρέλαιο, η πρότυπη θερμότητα καύσης ονομάζεται **θερμαντική δύναμη** του καυσίμου. Η θερμαντική δύναμη προσδιορίζεται πειραματικά με καύση μιας ποσότητας του καυσίμου σε μια θερμοδομετρική οβίδα.
- Επειδή κατά τη διεργασία μέτρησης το νερό που προκύπτει από την καύση υγροποιείται, ενώ σε διεργασία καύσης π.χ. σε έναν λέβητα παραμένει υπό τη μορφή του υδρατμού και απάγεται με τα καυσαέρια, προέκυψε η ανάγκη υιοθέτησης δύο θερμαντικές δυνάμεις καυσίμων:
 - την **ανώτερη θερμαντική δύναμη (ΑΘΔ)** όπου όλο το παραγόμενο νερό συμπυκνώνεται στην υγρή κατάσταση και
 - την **κατώτερη θερμαντική δύναμη (ΚΘΔ)** όπου όλο το παραγόμενο νερό παραμένει στην αέρια κατάσταση.

Θερμαντική δύναμη



Η τιμή που προσδιορίζεται στο θερμιδόμετρο είναι η ανώτερη θερμαντική δύναμη του καυσίμου και είναι αυτή που συνήθως αναφέρεται στις αναλύσεις καυσίμων. Η θερμαντική δύναμη των ανθράκων μπορεί να υπολογισθεί με σφάλμα μικρότερο του 3% από την εξίσωση Dulong:

$$A\Theta\Delta = 8.100 C + 34.460 (H - O/8) + 2.250 S \quad (\text{kcal/kg})$$

όπου C, S, H και O τα ολικά ποσοστά του C, S, H και O (υπολογίζονται με ανάλυση είτε του καυσίμου είτε των αερίων καύσης).

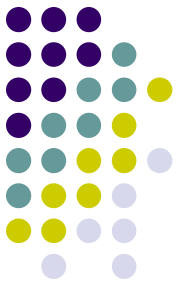
Η σχέση μεταξύ ΚΘΔ και ΑΘΔ δίνεται από την εμπειρική σχέση:

$$K\Theta\Delta \text{ (kcal/kg άνθρακα)} = A\Theta\Delta \text{ (kcal/kg άνθρακα)} - 50,5 \text{ (\% συνολικό H κ.β.)}$$

Προσοχή

Ένα συνηθισμένο λάθος σε θερμοχημικούς υπολογισμούς είναι να μη ληφθεί υπόψη ότι μια από τις συνθήκες αναφοράς για τον υπολογισμό των θερμοτήτων καύσης είναι το νερό να βρίσκεται **σε υγρή μορφή** και ότι αν υπάρχουν υδρατμοί πρέπει να συμπεριληφθεί στους υπολογισμούς μια μεταβολή φάσης.

Ατελείς αντιδράσεις

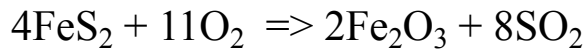


- Για μια ατελή αντίδραση ο πρότυπος θερμοτονισμός της πρέπει να υπολογιστεί με βάση **ΜΟΝΟ** τα προϊόντα που **πραγματικά** σχηματίζονται και τα αντιδρώντα που πραγματικά αντιδρούν.
- Υλικά που δεν αντέδρασαν δεν πρέπει να συμπεριλαμβάνονται στους υπολογισμούς προτύπων θερμοτονισμών αντίδρασης.
- Βλ. αντιπροσωπευτικό παράδειγμα

Βάση: 100 kg FeS₂ / ομίχλη

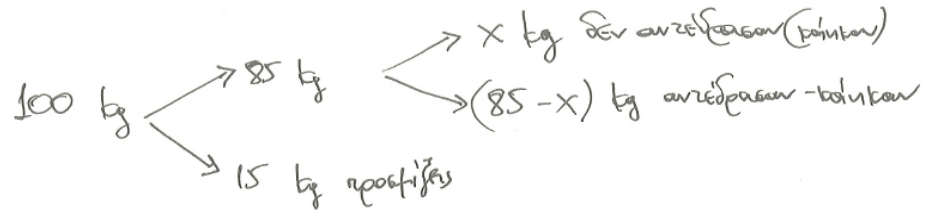


Μετάλλευμα FeS₂ έχει 85% FeS₂ και 15% προσμίξεις (αδρανή, κτλ.) και καίγεται με περίσσεια αέρα 200% για να παραχθεί SO₂.



Όλες οι προσμίξεις (μαζί με το Fe₂O₃) απορρίπτονται σαν στερεά απόβλητα που περιέχουν 4% FeS₂.

Να υπολογιστεί η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης ανά kg μεταλλεύματος.



Στερεά Υπόβλητα: (Fe₂O₃) + (προσμίξεις) + (είκαστο FeS₂)

$$\left[\left(\frac{85-x}{120} \cdot \frac{2}{4} \cdot 160 \right) + 15 + x \right] \text{ kg} \text{ με } 4\% \text{ FeS}_2$$

⇒ x = 2,90 kg

Είσοδος			Εξόδος		
Ένωσι	kg	mole	Ένωσι	kg	mole
FeS ₂	85 - 2,9 = 82,1	0,68	Fe ₂ O ₃	54,4	$\frac{0,68}{2} = 0,34$
O ₂	60,2	$0,68 \cdot \frac{11}{4} = 1,88$	SO ₂	87	$0,68 \times 2 = 1,36$

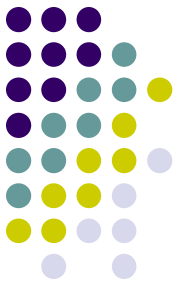
Άρα η επίδραση γίνεται:



Συστ ΔH_f° (Kcal/mole) -43 0 -197 -71

$$\Delta H_{rxn}^\circ = 1,36(-71) + 0,34(-197) - 0,68(-43) = -135 \text{ kcal για } \underline{\underline{100 \text{ kg}}}$$

Υπολογισμός πρότυπων θερμοτονισμών αντιδράσεων από τις πρότυπες θερμότητες καύσης



Από την εξίσωση ενέργειας :

$$\Delta E = E_{t2} - E_{t1} = -\Delta \left[\left(\bar{H} + \bar{K} + \bar{P} \right) m \right] + Q - W$$

για $K, P, W=0, \Delta E=0$ (όχι συσσώρευση ενέργειας) προκύπτει $Q - \Delta H = 0$

Και επειδή Q αρνητικό (η καύση δίνει θερμότητα)

$$Q = -\Delta H = \Delta \bar{H}_{rxn}^o = - \left(\sum_{\text{προϊόντων}} n_i \Delta \bar{H}_{ci}^o - \sum_{\text{αντιδρώντων}} n_i \Delta \bar{H}_{ci}^o \right)$$

Παρατήρηση: Το αρνητικό πρόσημο μπροστά από την παρένθεση των αθροισμάτων οφείλεται στο ότι οι επιλεγόμενες συνθήκες αναφοράς είναι μηδέν για τα προϊόντα του δεξιού μέρους της πρότυπης εξίσωσης. Συμβουλευτείτε το Παράρτημα F, για τις τιμές των $\Delta \bar{H}_{ci}^o$.

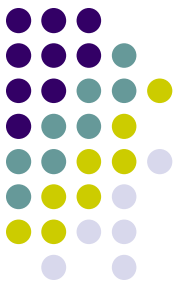
Έτσι ένας άλλος ορισμός της εξώθερμης αντίδρασης ($\Delta H_{rxn} < 0$) είναι ότι οι θερμότητες καύσης των προϊόντων είναι $>$ από τις θερμότητες καύσης των αντιδρώντων

σε αντιδιαστολή με το ότι η ενέργεια σχηματισμού των δεσμών των προϊόντων είναι $<$ μικρότερη από την ενέργεια σχηματισμού των δεσμών των αντιδρώντων που υπονοεί η εξίσωση

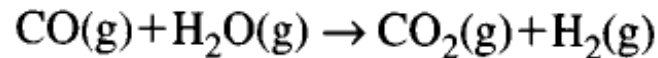
$$\Delta \bar{H}_{rxn}^o = \left(\sum_{\text{προϊόντων}} n_i \Delta \bar{H}_{fi}^o - \sum_{\text{αντιδρώντων}} n_i \Delta \bar{H}_{fi}^o \right)$$

ομηχανικών Διεργασιών

Παράδειγμα υπολογισμού πρότυπων θερμοτοπισμών αντιδράσεων από τις πρότυπες θερμότητες καύσης



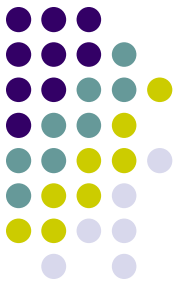
Σαν παράδειγμα υπολογισμού του $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ}$ (25 °C) από τα δεδομένα των θερμοτήτων καύσης, θα υπολογίσουμε το $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ}$ (25 °C) για την αντίδραση (τα δεδομένα έχουν ληφθεί από το Παράρτημα F σε kJ/g mol)



$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ}(25^{\circ}\text{C}) &= -\{[(1)(0) + (1)(-285.84)] - [(1)(-282.99) + (1)(-44.00)]\} \\ &= -41.15 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Παρατηρήστε ότι η θερμότητα καύσης για το $\text{H}_2\text{O(l)}$ είναι μηδέν, αλλά είναι ίση με -44.00 kJ/g mol για το $\text{H}_2\text{O(g)}$ (πρέπει να αφαιρέσετε την θερμότητα εξάτμισης του νερού στους 25 °C και 1 atm από την τιμή του $\text{H}_2\text{O(l)}$). (Η τιμή του $\Delta H_{\text{vap}}^{\circ} = 44.00 \text{ kJ/g mol}$, προκύπτει από το Παράδειγμα 25.8.) (slide 57)

Το ισοζύγιο ενέργειας όταν τα προϊόντα & τα αντιδρώντα δεν είναι στους 25°C



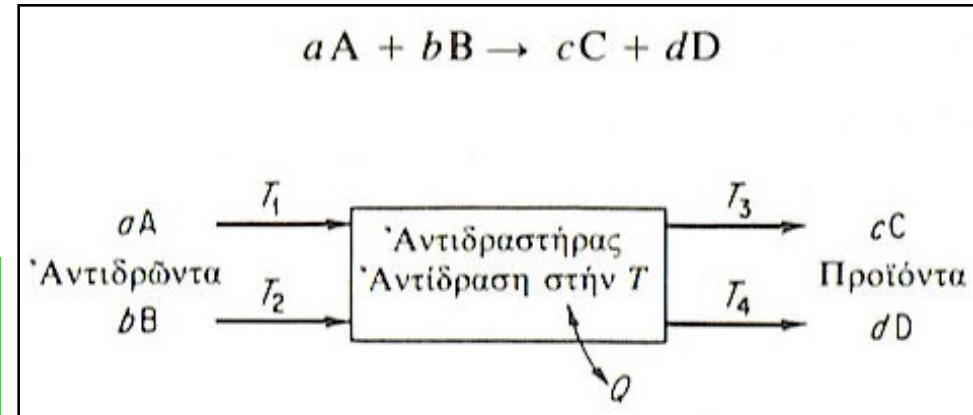
Τυπικά ερωτήματα:

- Ποιος ο θερμοτονισμός αντίδρασης σε συνθήκες $\neq 25^\circ\text{C}$ και 1 atm ?
- Ποια η θερμοκρασία ενός ρεύματος εισόδου / εξόδου ?
- Πόσο υλικό πρέπει να τροφοδοτηθεί για να δώσει ορισμένο ποσό θερμότητας?

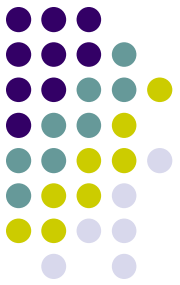
$$\Delta E = -\Delta \left[\left(\bar{H} + \bar{K} + \bar{P} \right) m \right] + Q - W$$

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

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

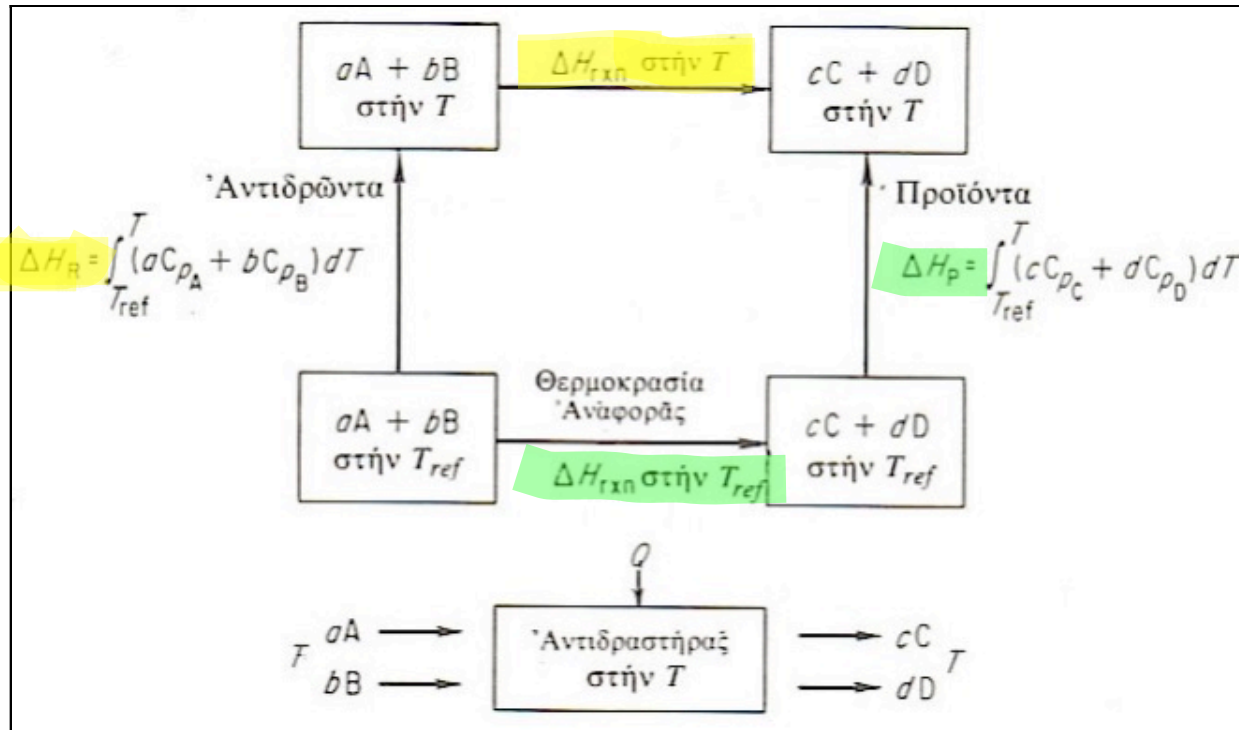


Το ισοζύγιο ενέργειας όταν τα προϊόντα & τα αντιδρώντα δεν είναι στους 25°C



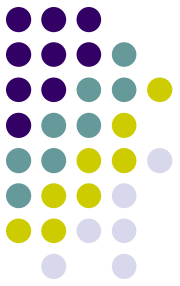
Αντιδρώντα και προϊόντα στην ίδια θερμοκρασία $T \neq 25^\circ\text{C}$

Διεργασίες σε μόνιμη κατάσταση, $\Delta E=0$, K , P , $W=0 \Rightarrow Q=\Delta H$



$$\Delta H_R + \Delta H_{rxn}(T) - \Delta H_P - \Delta H_{rxn}(T_{ref}) = 0 \Rightarrow \Delta H_{rxn}(T) = \Delta H_{rxn}(T_{ref}) + \Delta H_P - \Delta H_R$$

Θερμοκρασία αδιαβατικής αντίδρασης



Η θερμοκρασία που προκύπτει όταν:

- Η αντίδραση γίνεται αδιαβατικά, δηλ. χωρίς ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον
- Δεν υπάρχουν άλλες επιδράσεις (ηλεκτρικά φαινόμενα, έργο, ιονισμός, κτλ.)

και

- Προϋποθέτει τέλεια καύση (έστω και αν η καύση είναι ατελής)
- Δίνει τη **μέγιστη δυνατή θερμοκρασία μιας διεργασίας**
- **Βοηθά στην εκλογή υλικών και προδιαγραφών** για το δοχείο της αντίδρασης

π.χ. καύση CH ₄	Θερμοκρασία αδιαβατικής αντίδρασης	2010 °C
	Θερμοκρασία ατελούς καύσης	1920 °C
	Παρατηρούμενη θερμότητα	1885 °C

Θερμοκρασία αδιαβατικής αντίδρασης



Επειδή για διεργασίες σε μόνιμη κατάσταση, $\Delta E=0$, $K, P, W = 0 \Rightarrow Q = \Delta H$ (1)

$$\text{και } \Delta H_{\text{rxn}}(T) = \Delta H_{\text{rxn}}(T_{\text{ref}}) + \Delta H_P - \Delta H_R \quad (2)$$

ισχύει : $Q = \Delta H_{\text{rxn}}(T_{\text{ref}}) + \Delta H_P - \Delta H_R$

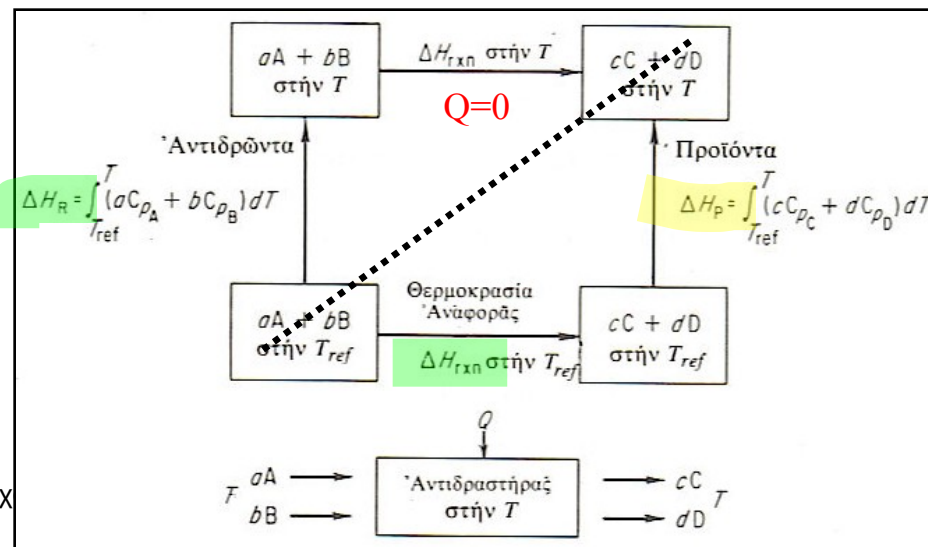
Επίσης επειδή στον υπολογισμό της ΘΑΑ υποτίθεται ότι:

- όλη η ενέργεια που απελευθερώνεται από την αντίδραση σε κάποια θερμοκρασία, καθώς και
- η ενέργεια που περιέχουν τα ρεύματα στην είσοδο χρησιμοποιούνται για την ανύψωση της θερμοκρασίας των προϊόντων ($T_{\text{προϊόντων}} = T_{\text{αντίδρασης}}$)

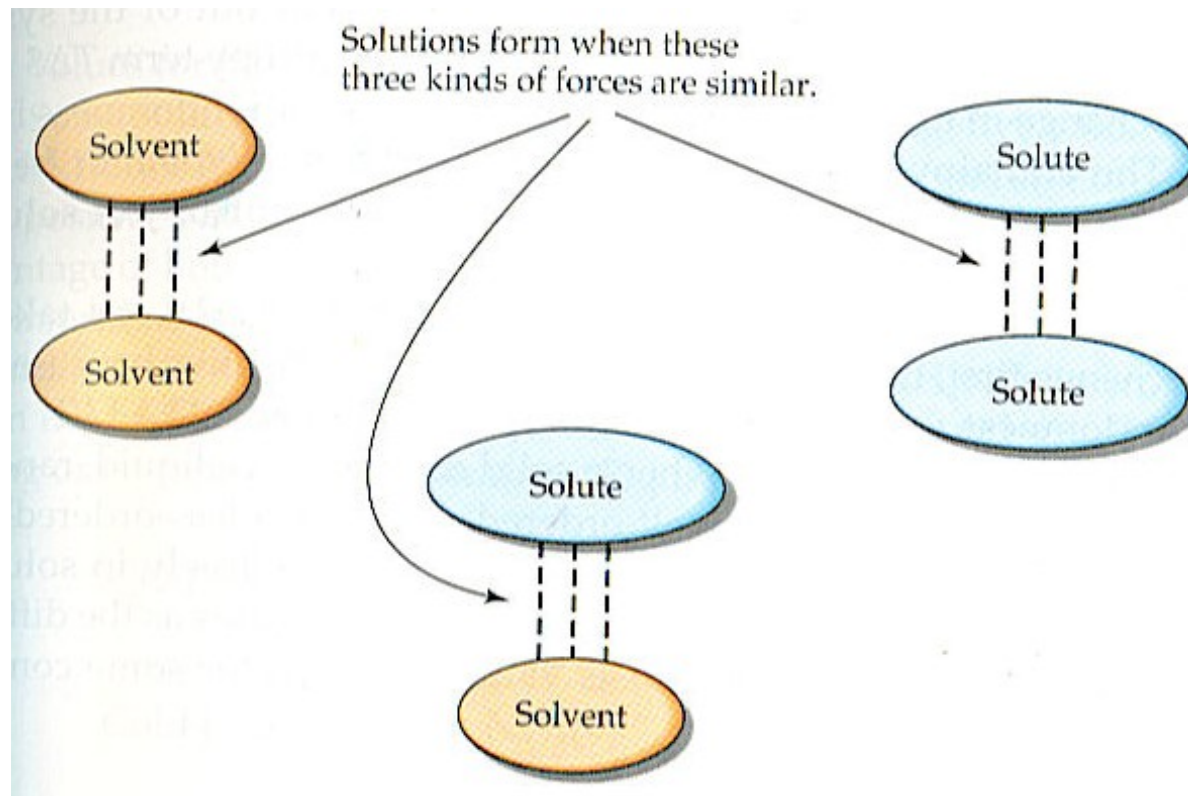
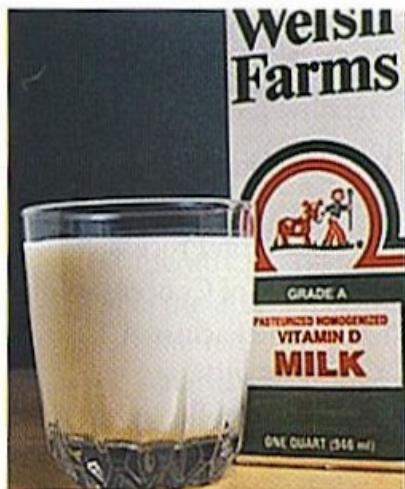
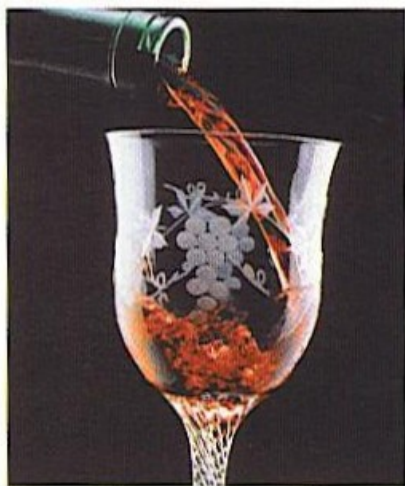
$\Rightarrow Q=0$ (γιατί πηγαίνει για την ανύψωση της θερμοκρασίας των προϊόντων)

$$\Rightarrow Q = \Delta H_{\text{rxn}}(T_{\text{ref}}) + \Delta H_P - \Delta H_R = 0 \Rightarrow$$

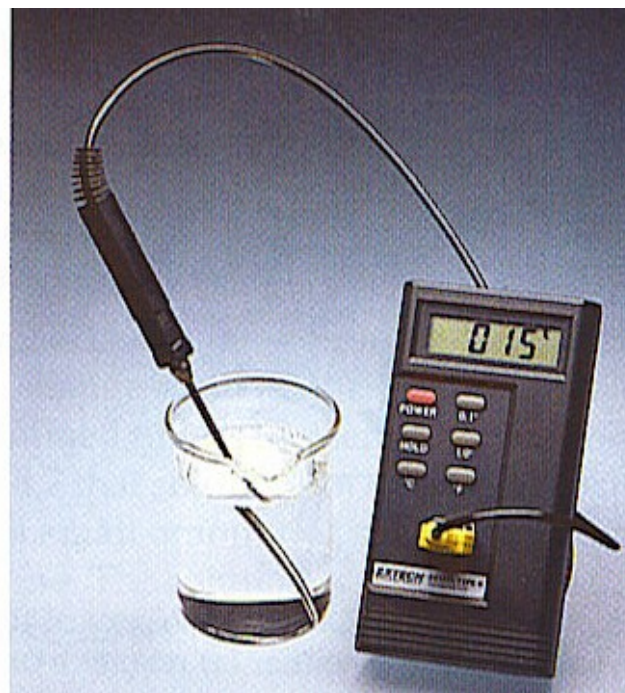
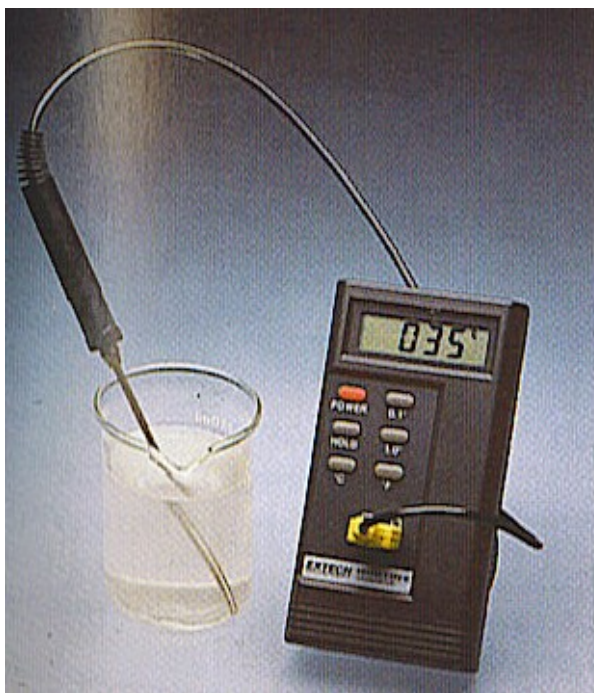
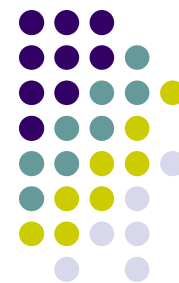
$$\Rightarrow \Delta H_P = \Delta H_R - \Delta H_{\text{rxn}}(T_{\text{ref}}) \quad (\text{ενεργειακή πηγή})$$



Ενθαλπίες διάλυσης και ανάμιξης

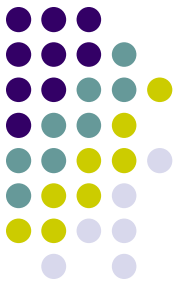


Ενθαλπίες διάλυσης και ανάμιξης



Η διάλυση CaCl_2 σε νερό είναι εξώθερμη, προκαλώντας αύξηση της θερμοκρασίας του νερού από την αρχική τιμή των $25\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ η διάλυση του NH_4NO_3 στο νερό είναι ενδόθερμη προκαλώντας μείωση της αρχικής θερμοκρασίας του νερού.

Ενθαλπίες διάλυσης και ανάμιξης



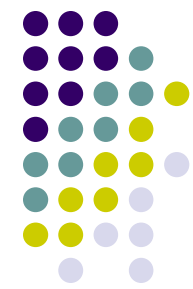
Όταν καθαρές ουσίες αναμιγνύονται για να σχηματίσουν αέριο ή υγρό διάλυμα παρατηρείται μεταβολή ενέργειας (απορρόφηση ή έκλυση που οφείλεται σε διαφορές ελκτικών δυνάμεων ανάμεσα στα μόρια του διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας) :

- Ενθαλπία Διάλυσης (ΔH_{soln}) όταν μια ουσία διαλύεται σε μια άλλη,
- Ενθαλπία Διαχωρισμού όταν μια ουσία διαχωρίζεται από ένα διάλυμα (αντίθετη τιμή από την Ενθαλπία Διάλυσης).

Οι θερμότητες διάλυσης και ανάμιξης ενσωματώνονται εύκολα στο ισοζύγιο ενέργειας όπως ακριβώς και οι θερμοτονισμοί των αντιδράσεων

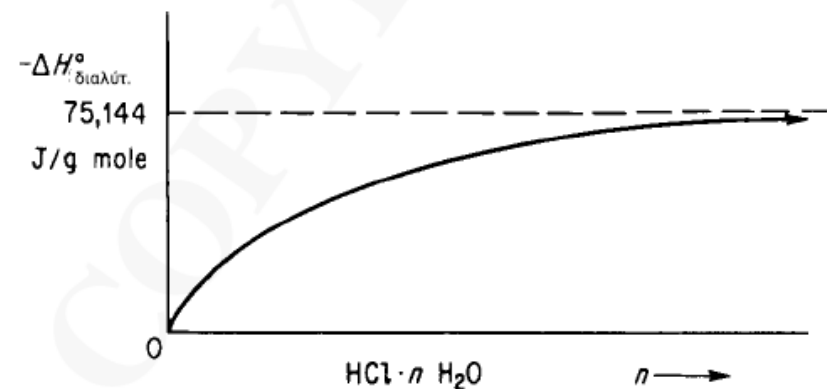


ΠΙΝΑΚΑΣ 28.1 Δεδομένα Θερμότητας Διάλυσης στους 25 °C και 1 atm.

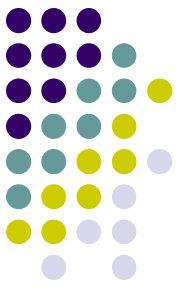


Σύσταση	Ολικά moles H ₂ O που προστίθεται σε 1 mole HCl	$\hat{\Delta H}^\circ$ για κάθε διαδοχικό βήμα (J/g mol HCl)	Ολική θερμότητα διάλυσης (Αθροιστική $\hat{\Delta H}^\circ$) (J/g mol HCl)	Θερμότητα σχηματισμού $\hat{\Delta H}_f^\circ$ (J/g mol HCl)
HCl(g)	0			-92,311
HCl[1H ₂ O(aq)]	1	-26,225	-26,225	-118,536
HCl[2H ₂ O(aq)]	2	-22,593	-48,818	-141,129
HCl[3H ₂ O(aq)]	3	-8,033	-56,851	-149,161
HCl[4H ₂ O(aq)]	4	-4,351	-61,202	-153,513
HCl[5H ₂ O(aq)]	5	-2,845	-64,047	-156,358
HCl[8H ₂ O(aq)]	8	-4,184	-68,231	-160,542
HCl[10H ₂ O(aq)]	10	-1,255	-69,486	-161,797
HCl[15H ₂ O(aq)]	15	-1,503	-70,989	-163,300
HCl[25H ₂ O(aq)]	25	-1,276	-72,265	-164,576
HCl[50H ₂ O(aq)]	50	-1,013	-73,278	-165,589
HCl[100H ₂ O(aq)]	100	-569	-73,847	-166,158
HCl[200H ₂ O(aq)]	200	-356	-74,203	-166,514
HCl[500H ₂ O(aq)]	500	-318	-74,521	-166,832
HCl[1000H ₂ O(aq)]	1,000	-163	-74,684	-166,995
HCl[50,000H ₂ O(aq)]	50,000	-146	-75,077	-167,388
HCl[∞H ₂ O]		-67	-75,144	-167,455

ΠΗΓΗ: *National Bureau of Standards Circular 500*, U.S. Government Printing Office, Washington D.C., 1952.



Θέματα



- Η βασική αντίδραση για την παραγωγή ασβέστη είναι η παρακάτω:



A. η αντίδραση είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη;

B. να υπολογιστεί ο θερμοτονισμός της. (2 μονάδες)

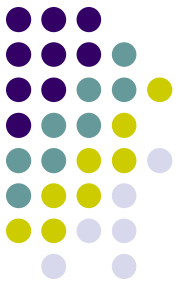
- Το ακετυλένιο (C_2H_2) χρησιμοποιείται κατά την καύση του σε συγκολλήσεις. Επειδή η παραγωγή του είναι ακριβή προτάθηκε η χρήση αιθυλενίου (C_2H_4). Τεκμηριώστε ποιο από τα δύο αέρια υπερτερεί για τη συγκεκριμένη χρήση. (2 μονάδες)

- Η μεθανόλη (CH_3OH) χρησιμοποιείται ως εναλλακτικό καύσιμο σε μηχανές εσωτερικής καύσης. Υποθέτοντας ότι η βενζίνη είναι καθαρό υγρό οκτάνιο (C_8H_{18}) τεκμηριώστε ποιο από τα δύο καύσιμα υπερτερεί.

Δίνονται: $\Delta H_{\text{f}298} (\text{CH}_3\text{OH}) (\text{l}) = - 239 \text{ KJ/g-mole}$

$\Delta H_{\text{f}298} (\text{C}_8\text{H}_{18}) (\text{l}) = - 269 \text{ KJ/g-mole}$ (2 μονάδες)

Θέματα



- Η ζύμωση της ζάχαρης των σταφυλιών παράγει αιθυλική αλκοόλη σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



- A. η αντίδραση είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη;
B. να υπολογιστεί ο θερμοτονισμός της.

$$\text{Δίνεται : } \Delta H_{\text{F}298} (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = - 1260 \text{ KJ/g-mole}$$

- Στην αντίδραση $4 \text{HCl} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 2 \text{Cl}_2 (\text{g})$
 - α) παράγεται θερμότητα 50 KJ/g-mole
 - β) παράγεται θερμότητα 80 KJ/g-mole
 - γ) παράγεται θερμότητα 120 KJ/g-mole
 - δ) απαιτείται θερμότητα 80 KJ/g-mole
 - ε) απαιτείται θερμότητα 120 KJ/g-mole

(Σημείωση. Να χρησιμοποιηθούν μόνο τα παρακάτω δεδομένα: $\Delta H_{\text{F}298} \text{HCl}(\text{g}) = -90$ KJ/g-mole, $\Delta H_{\text{F}298} \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = -240$ KJ/g-mole)