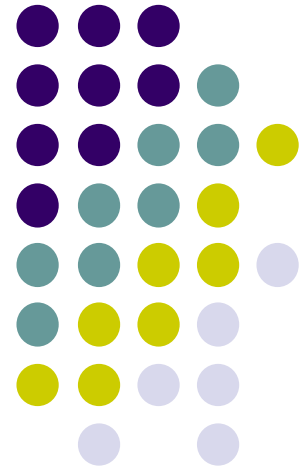


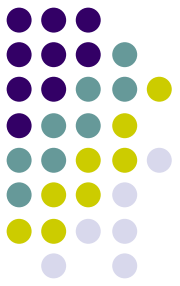
# Συστήματα Βιομηχανικών Διεργασιών

6ο εξάμηνο

## Ισοζύγια Ενέργειας



# Τι σκέπτεστε όταν ακούτε τη λέξη ενέργεια ?



1. ...

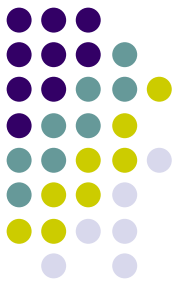
2. ...

3. ...

4. ...

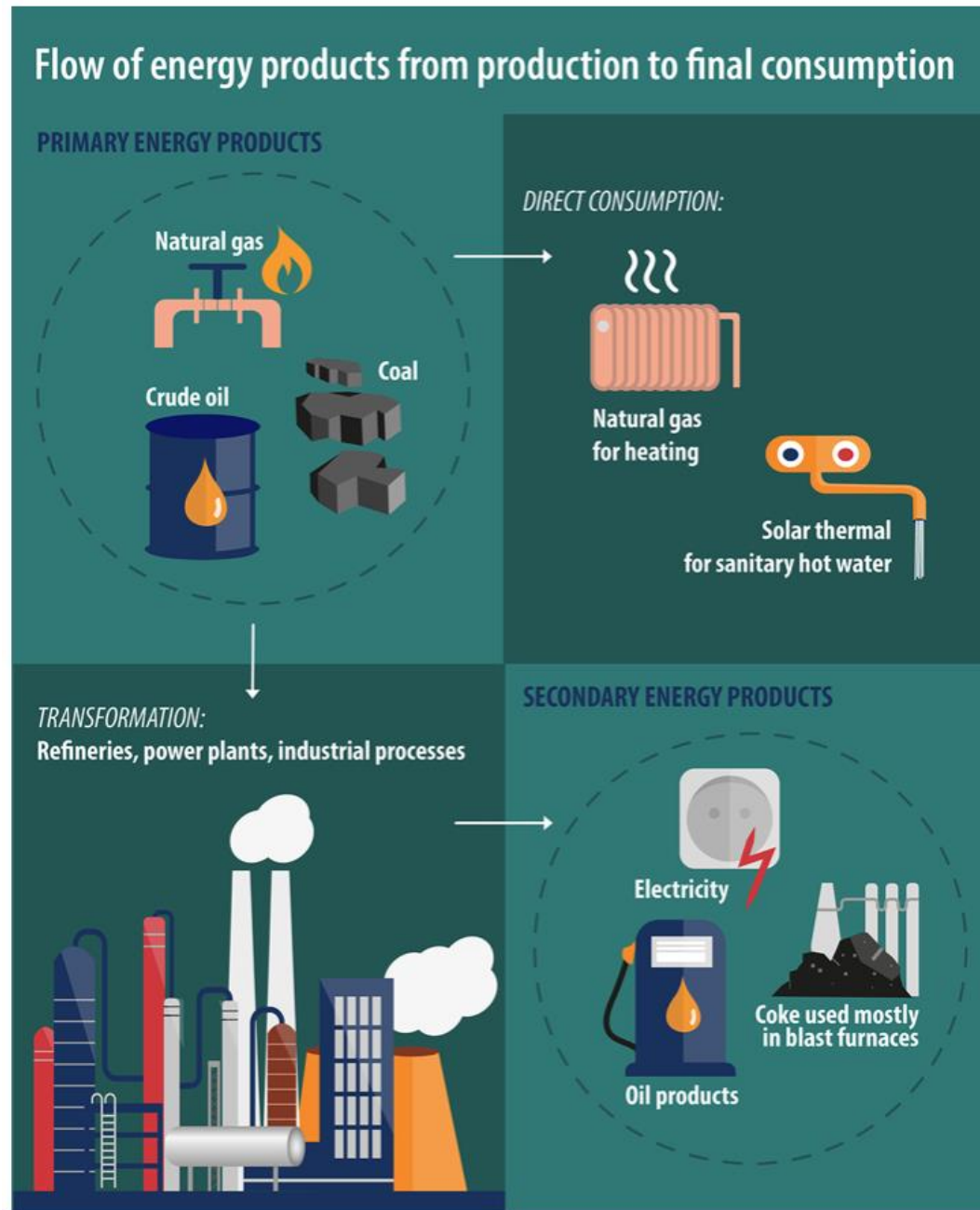
5. ...

# Συμμετοχή / αξιοποίηση Μηχανικών



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

# Share of energy products in total final energy consumption

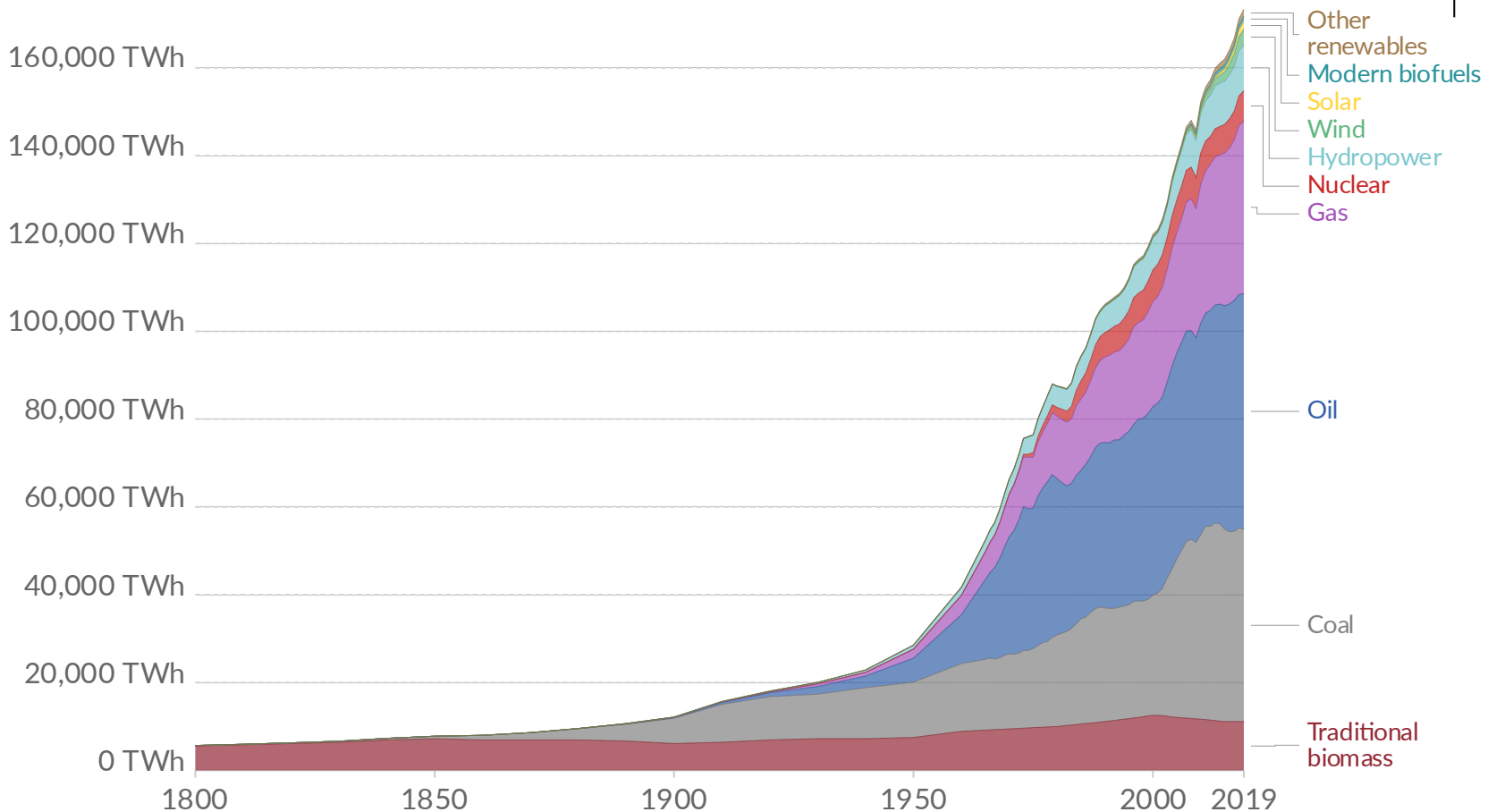


Πόση ενέργεια θα χρειάζεται ο κόσμος σε 10, 50, 100 έτη από σήμερα ?

Ανοδική τάση κατανάλωσης ενέργειας – συμβαδίζει με ΑΕΠ (διπλασιασμός / 9 έτη)

## 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.



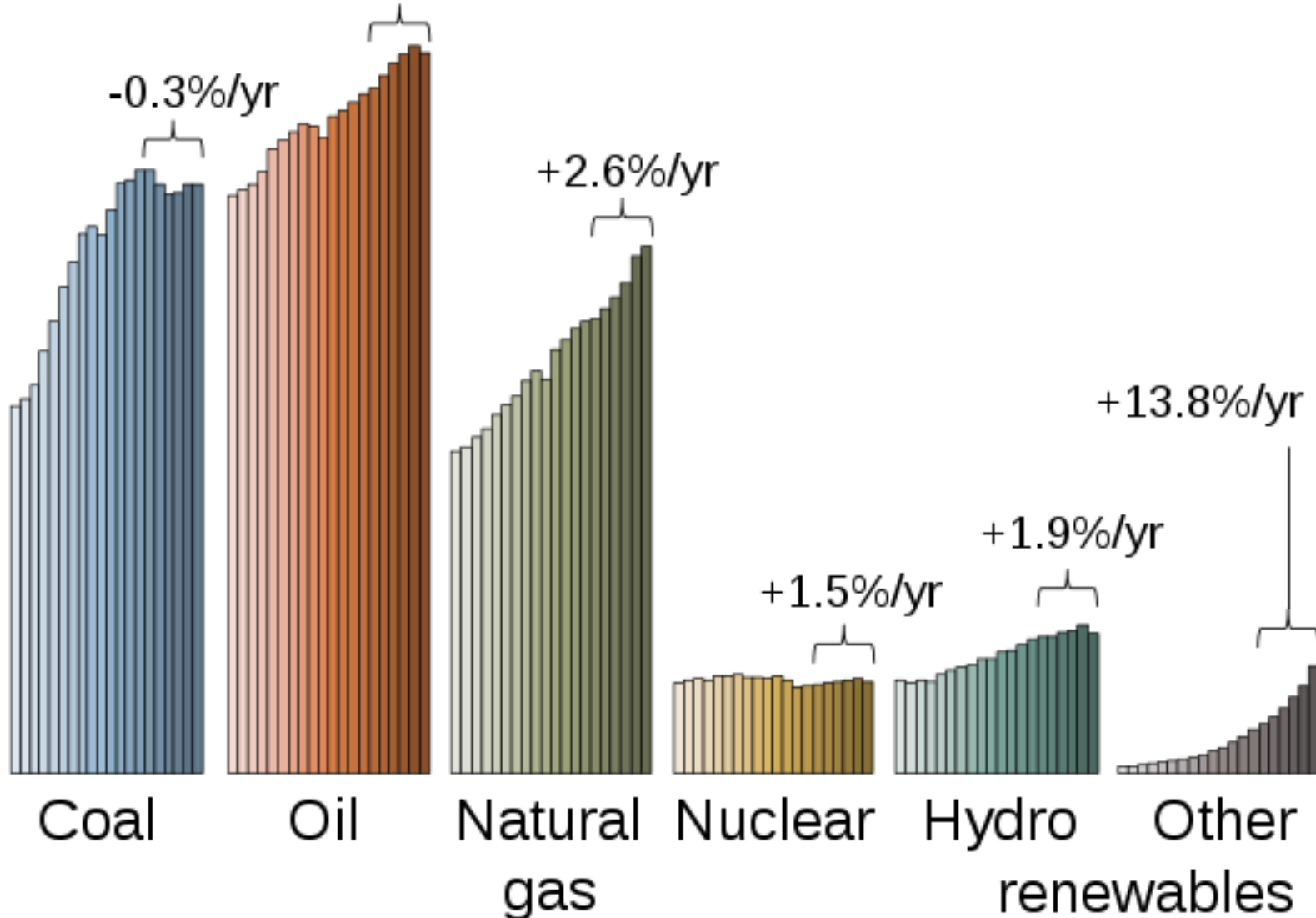
Source: Vaclav Smil (2017) & BP Statistical Review of World Energy

OurWorldInData.org/energy • CC BY

# Global energy consumption, 2000 to 2019

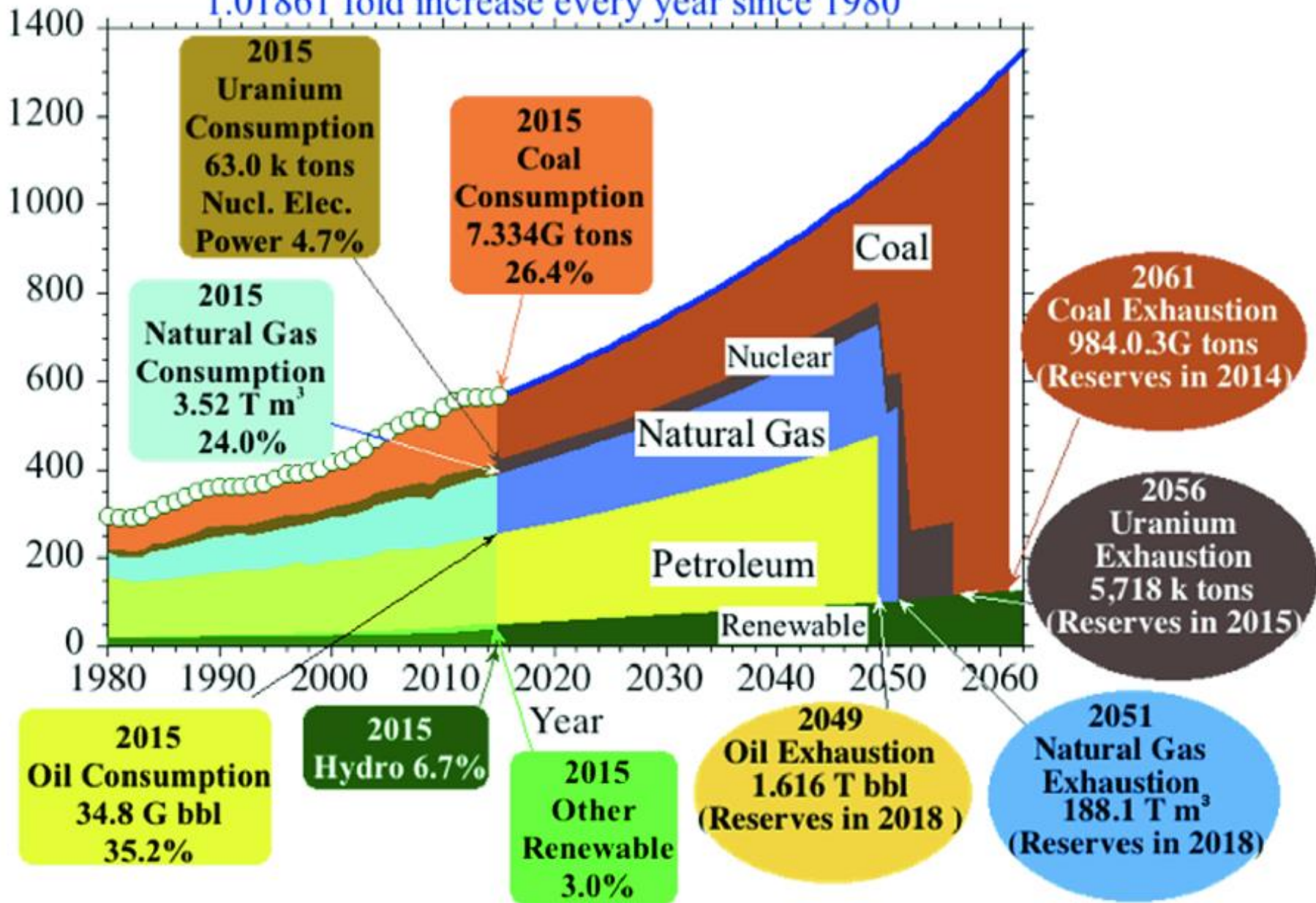


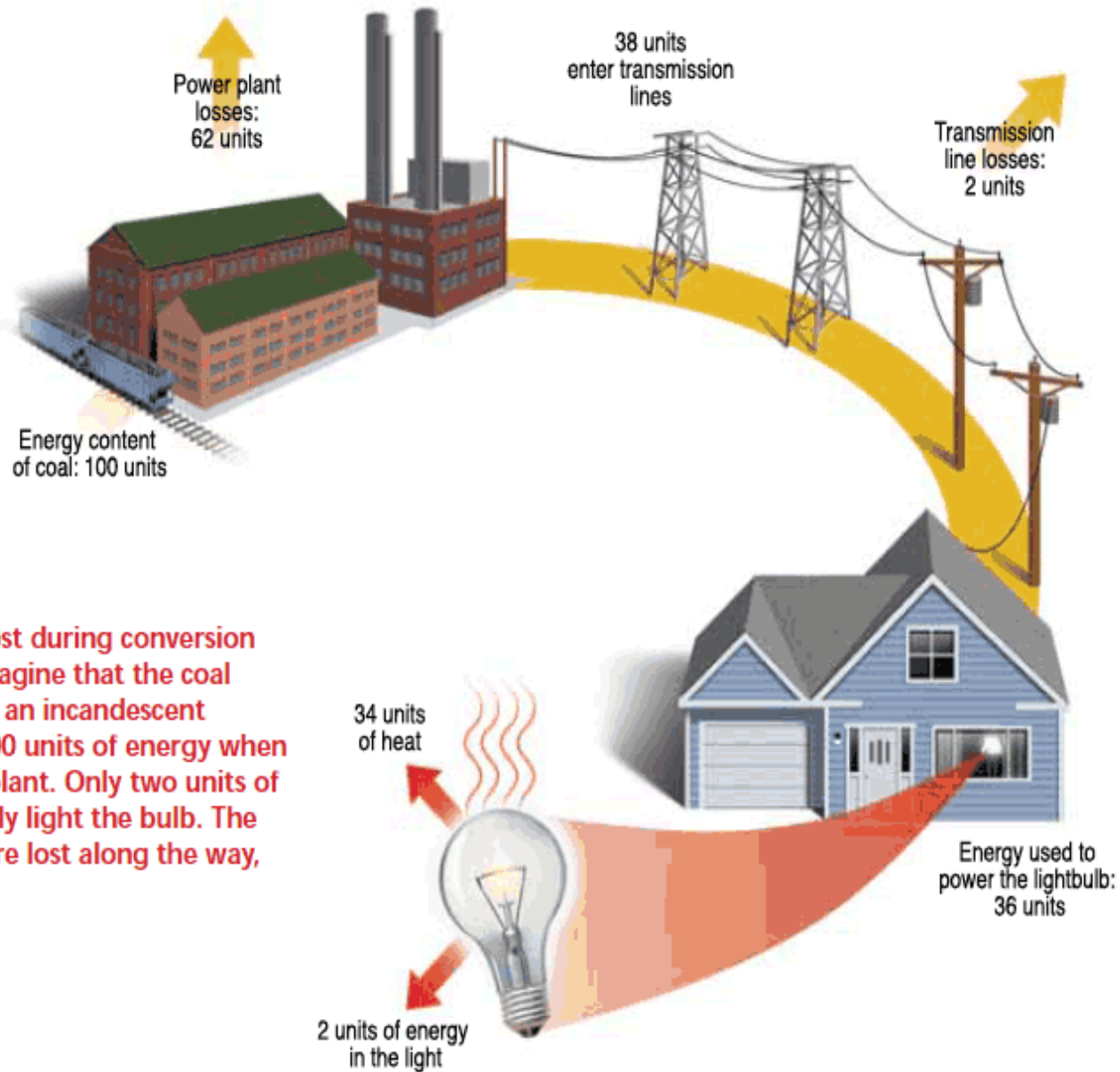
+1.5% trend per year from 2014 to 2019 for oil



World Primary Energy Consumption /  $10^{18}$  J

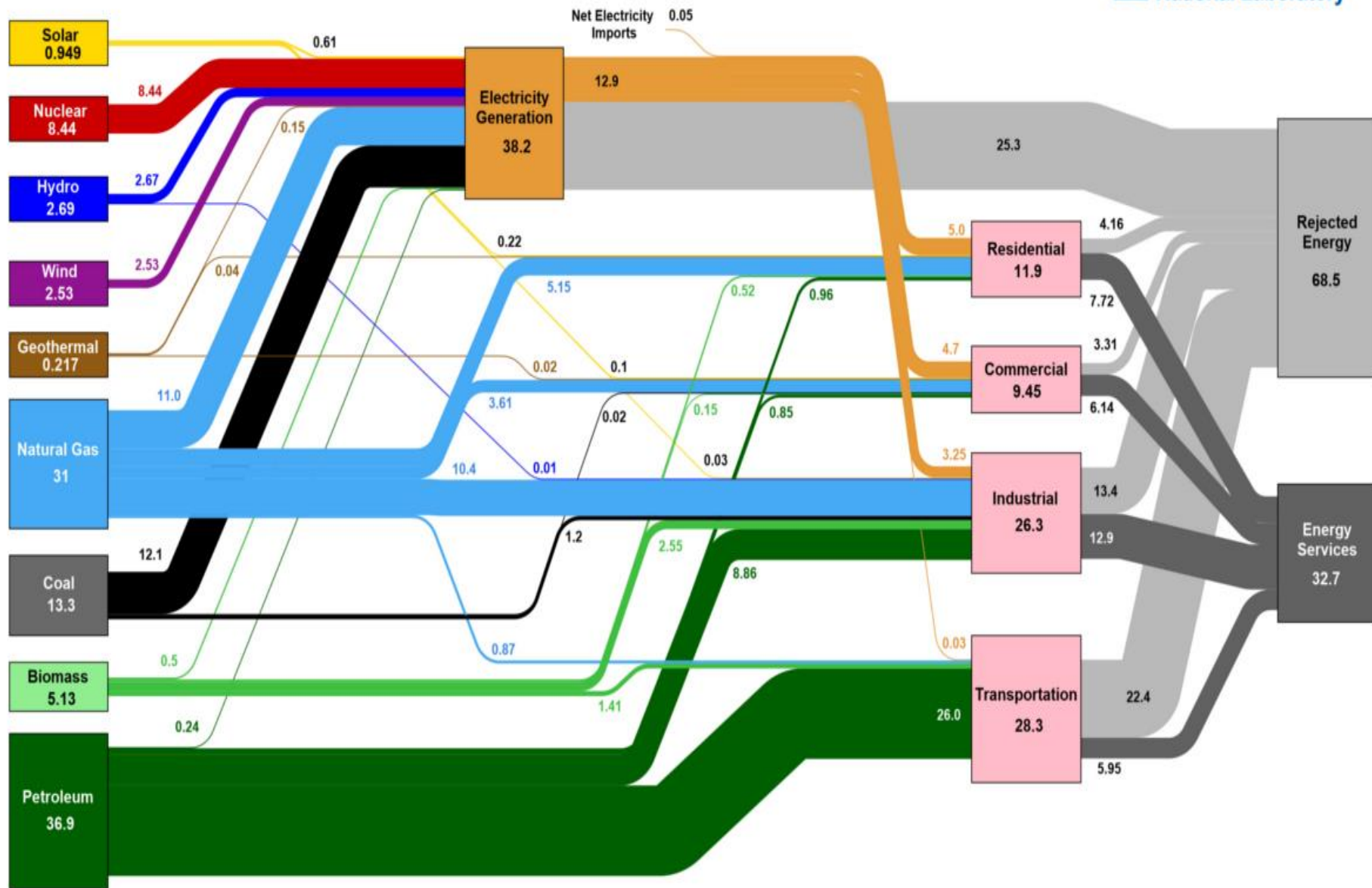
1.01861 fold increase every year since 1980





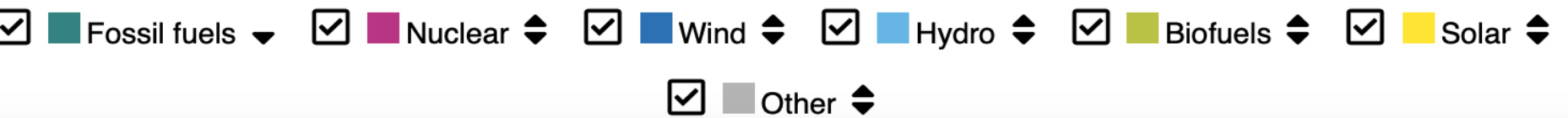
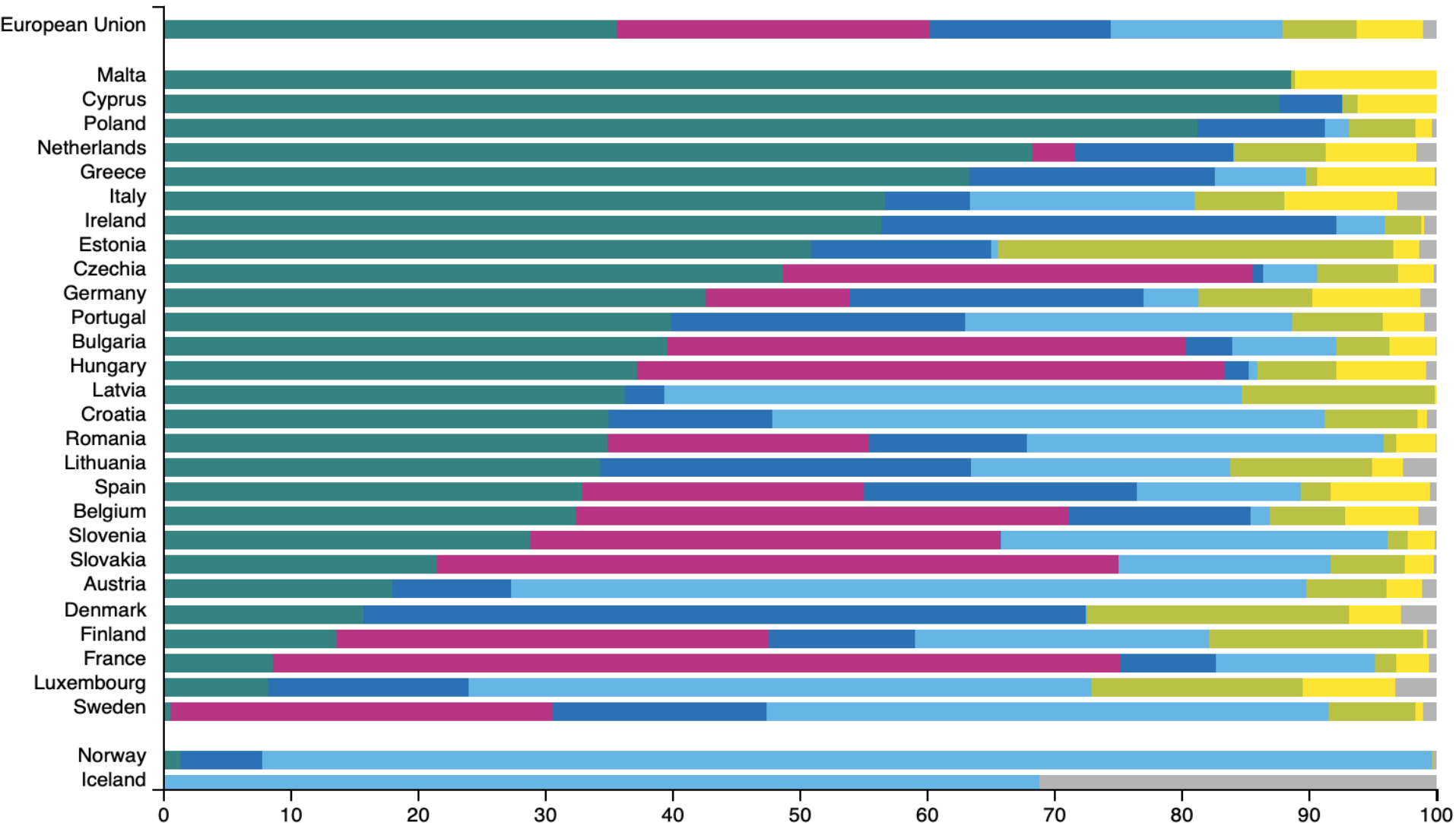
Example of energy lost during conversion and transmission. Imagine that the coal needed to illuminate an incandescent lightbulb contains 100 units of energy when it enters the power plant. Only two units of that energy eventually light the bulb. The remaining 98 units are lost along the way, primarily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

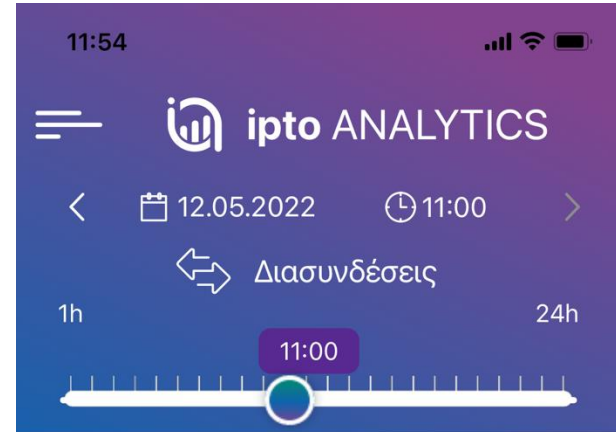
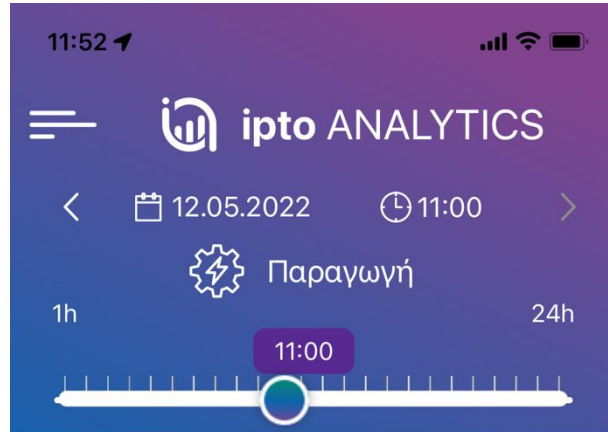
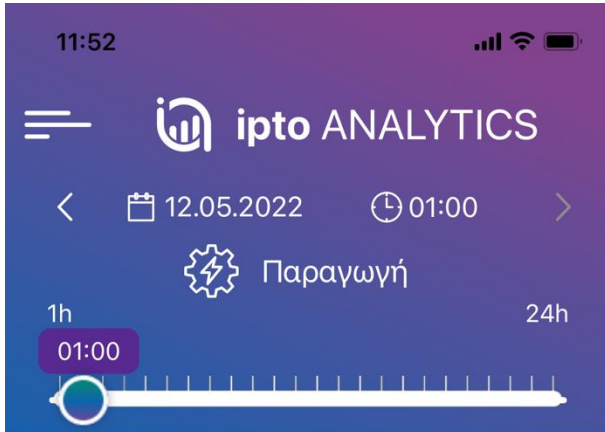
# Estimated U.S. Energy Consumption in 2018: 101.2 Quads



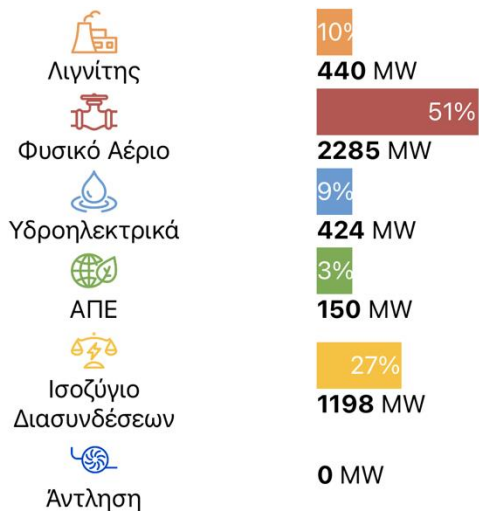
# Production of electricity by source, 2020

(in %)

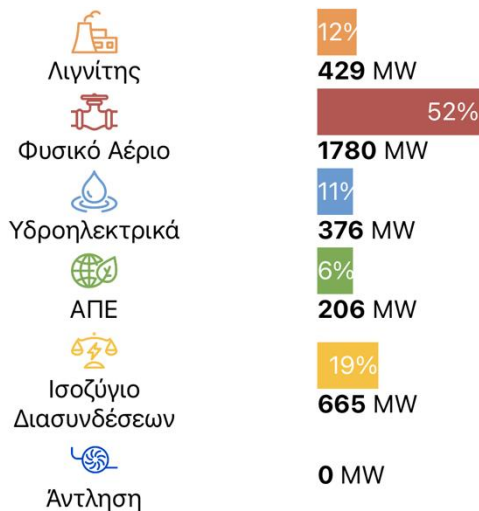




Ωριαία



Ωριαία

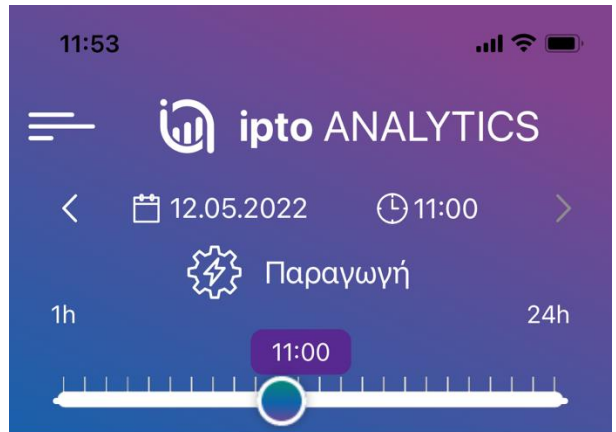
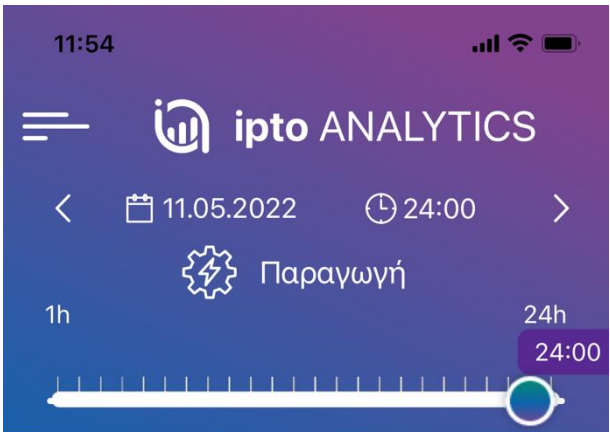


Χάρτης live



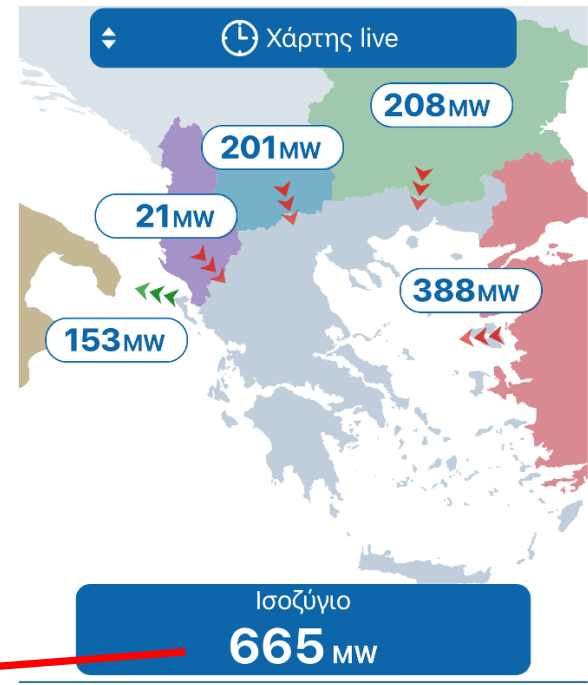
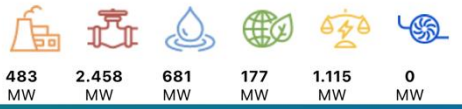
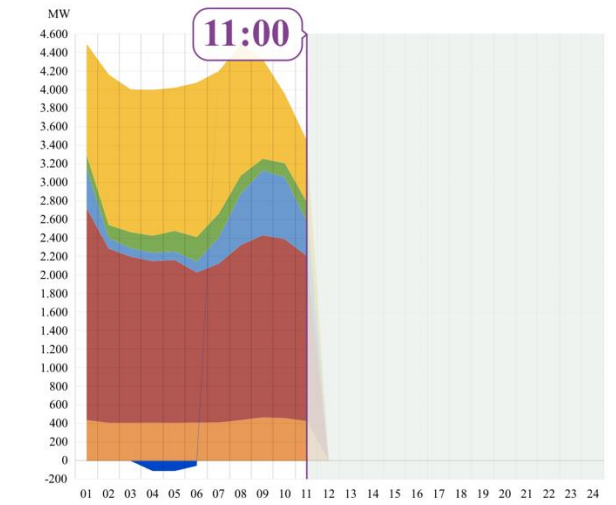
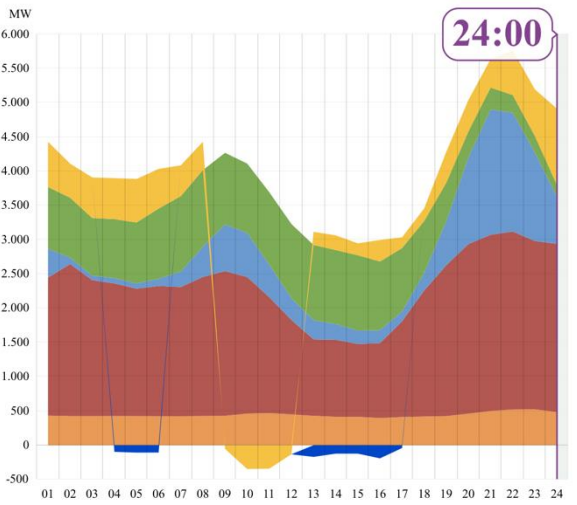
Ισοζύγιο  
665 MW

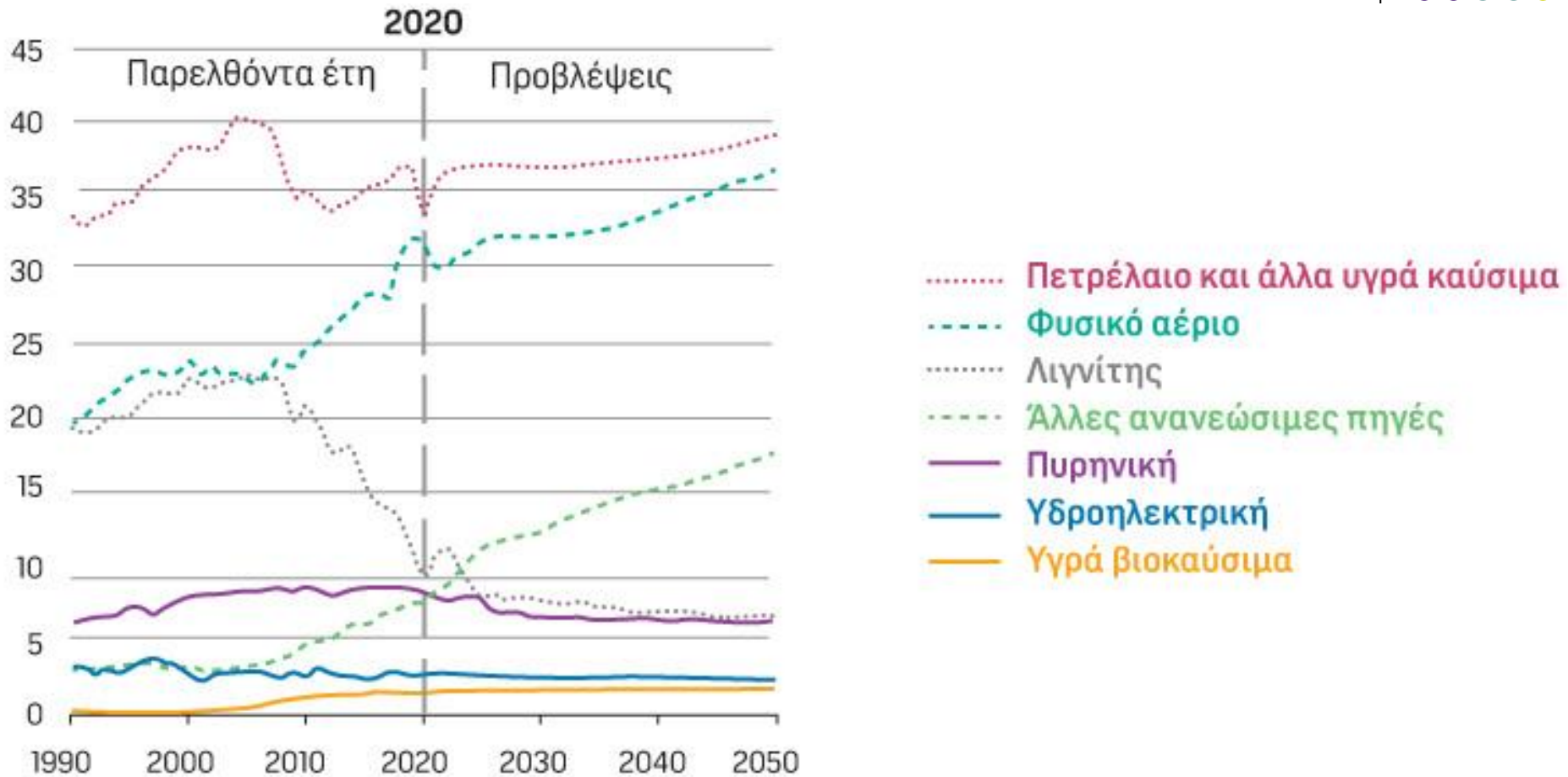




Ημερήσια

Ημερήσια

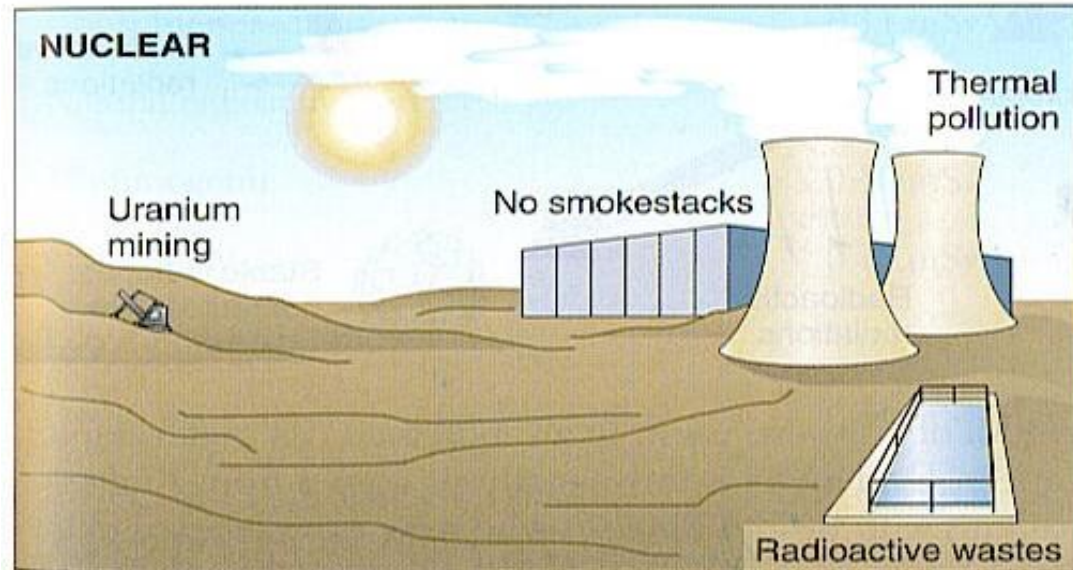
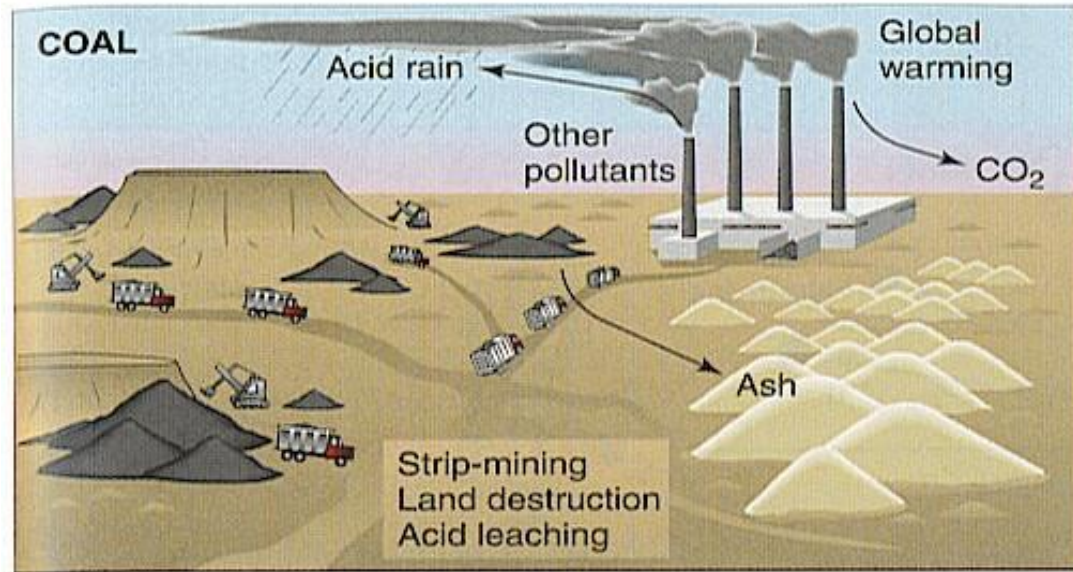




Πηγή: U.S. Energy Information Administration, *Annual Energy Outlook 2021 (AEO2021)*

Σχήμα. Προηγούμενη και προβλεπόμενη κατανάλωση ενέργειας ανά καύσιμο (σε  $10^{15}$  Btu).

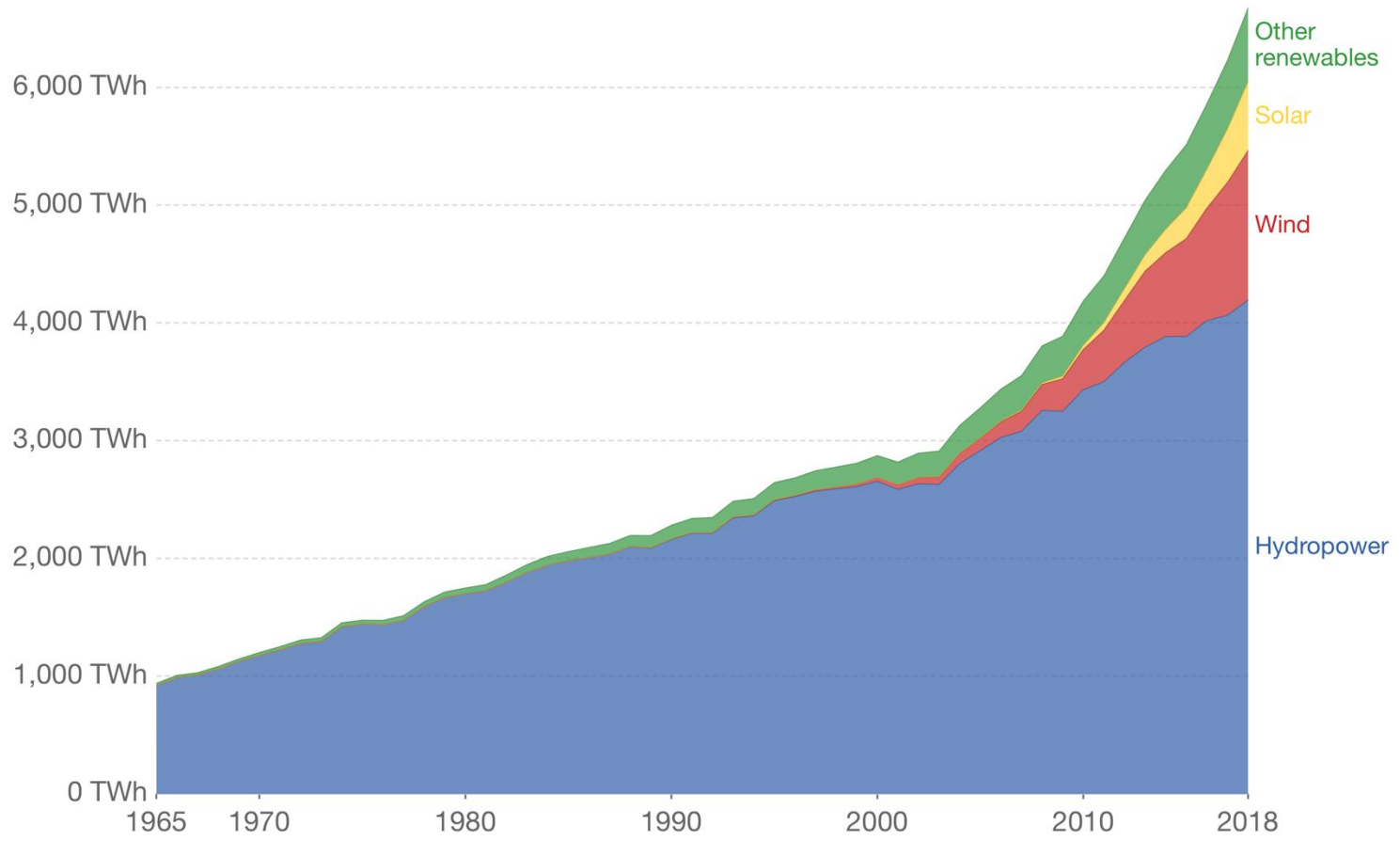
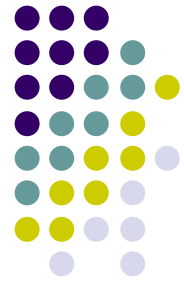
## Ενέργεια από καύσεις ορυκτών καυσίμων σε σύγκριση με την πυρηνική ενέργεια



▲ **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

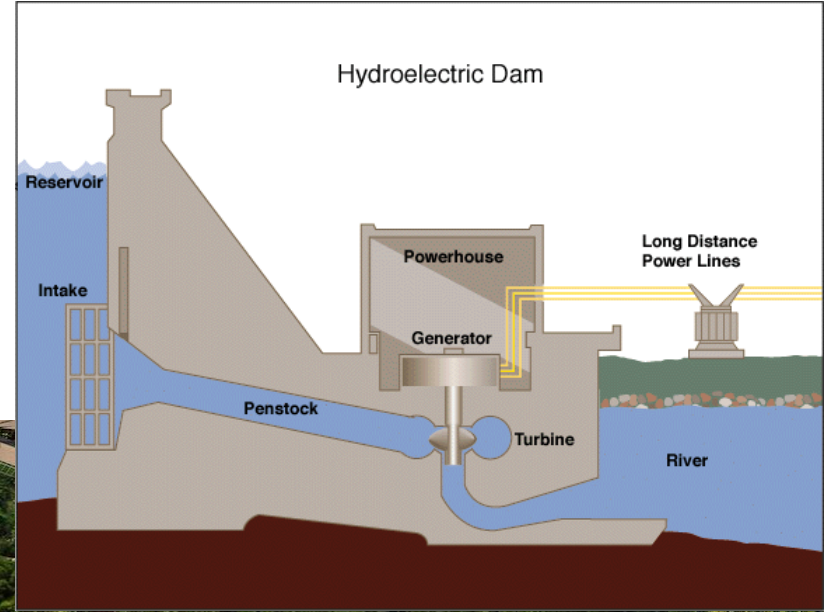


Source: BP Statistical Review of Global Energy (2019)

OurWorldInData.org/renewable-energy • CC BY

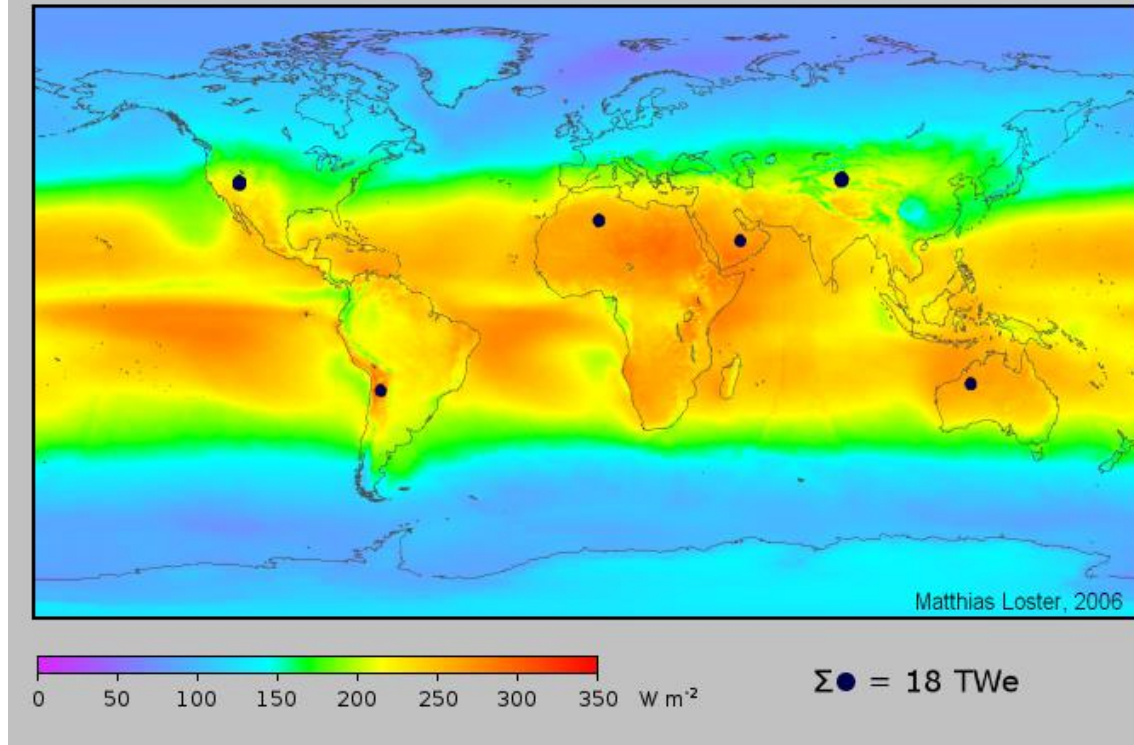
Note: 'Other renewables' refers to renewable sources including geothermal, biomass, waste, wave and tidal. Traditional biomass is not included.

# 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/m<sup>2</sup> (4290 Btu/m<sup>2</sup>)

# Αιολική ενέργεια



*Block Island Wind Farm – the first US offshore wind farm  
– off Rhode Island. (Photo by Dennis Schroeder / NREL)*

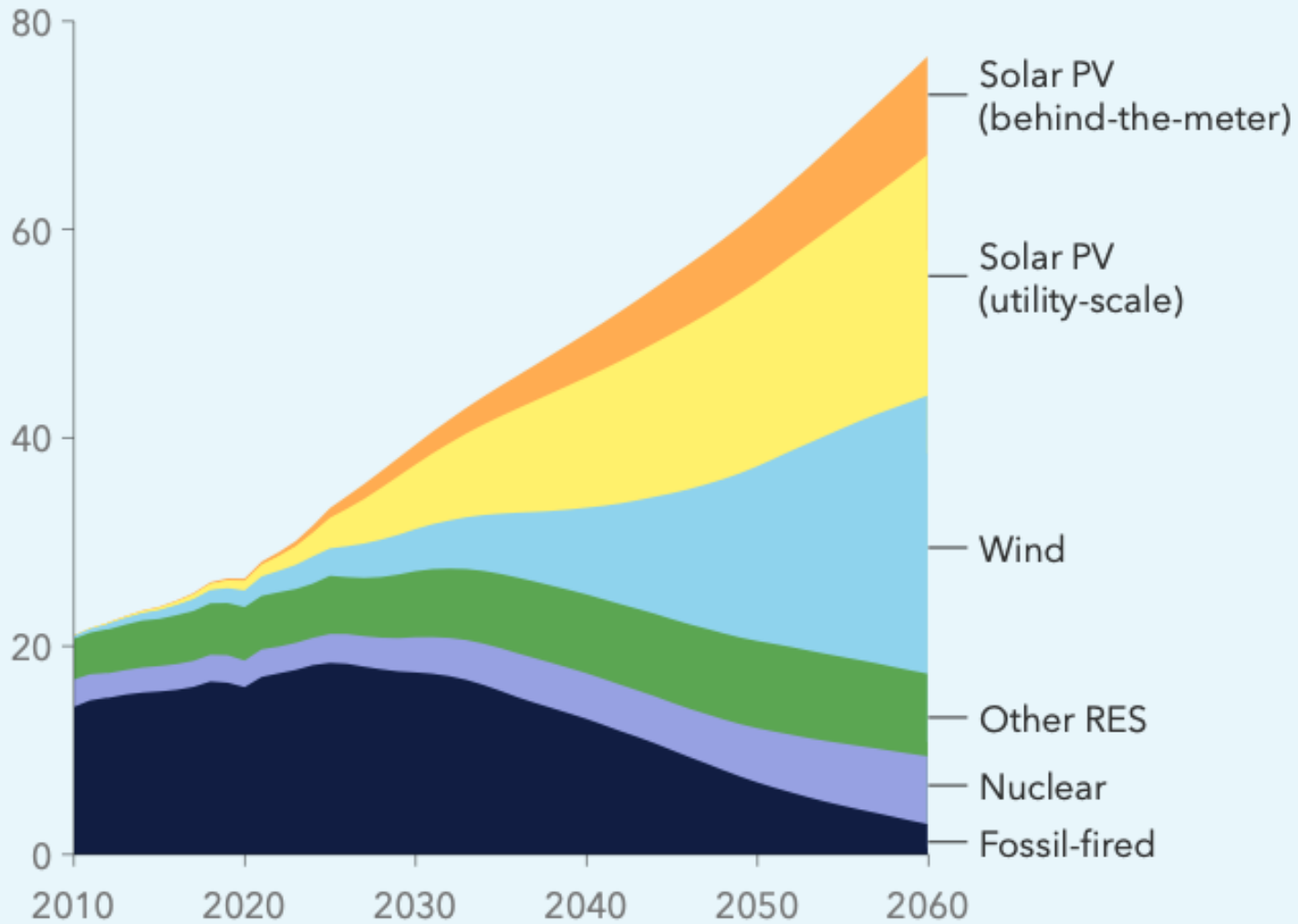


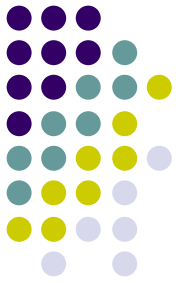
WHEN TRUST MATTERS

# ENERGY TRANSITION OUTLOOK 2025

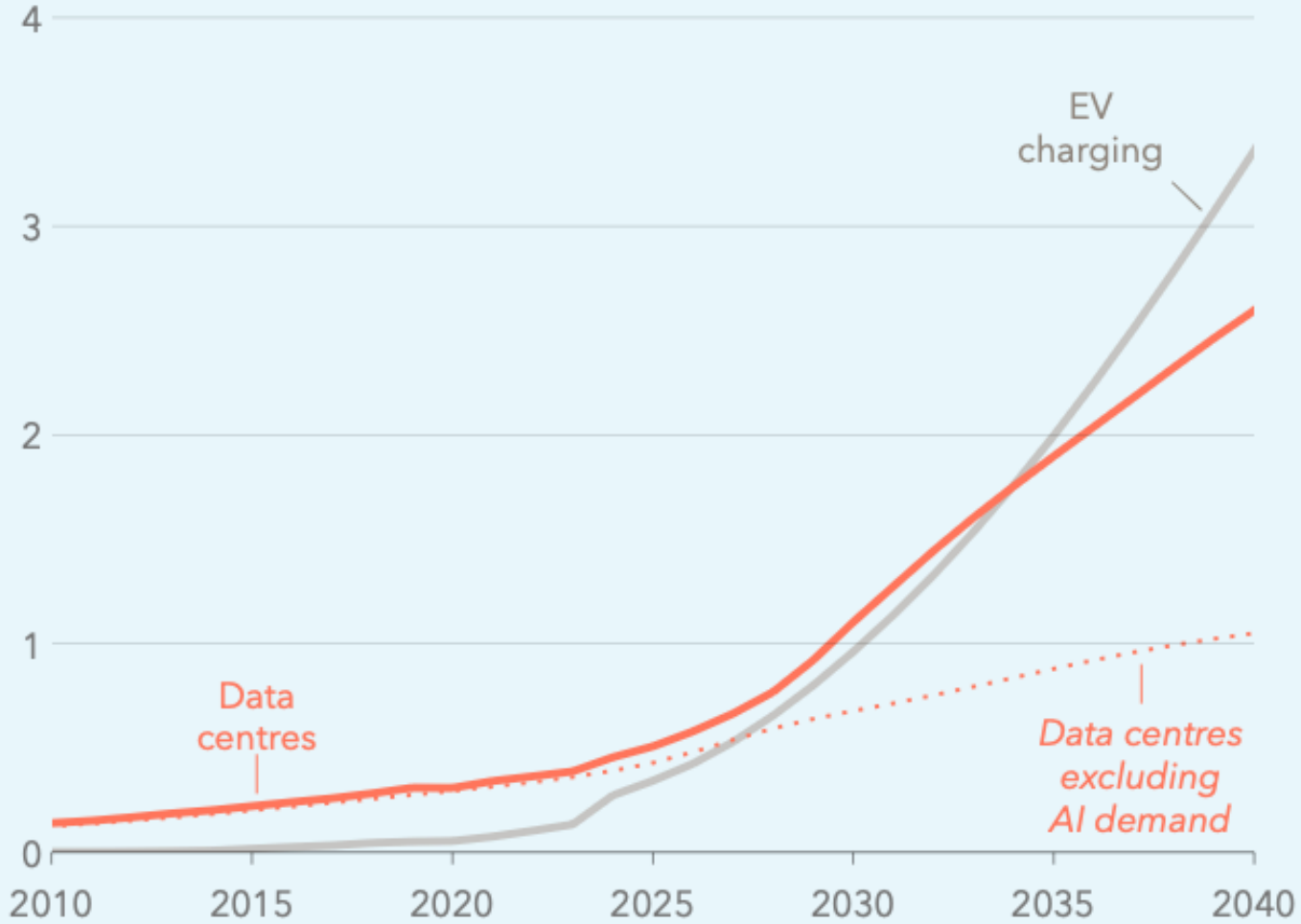
A global and regional forecast to 2060

# World electricity generation by power station type (PWh/yr)



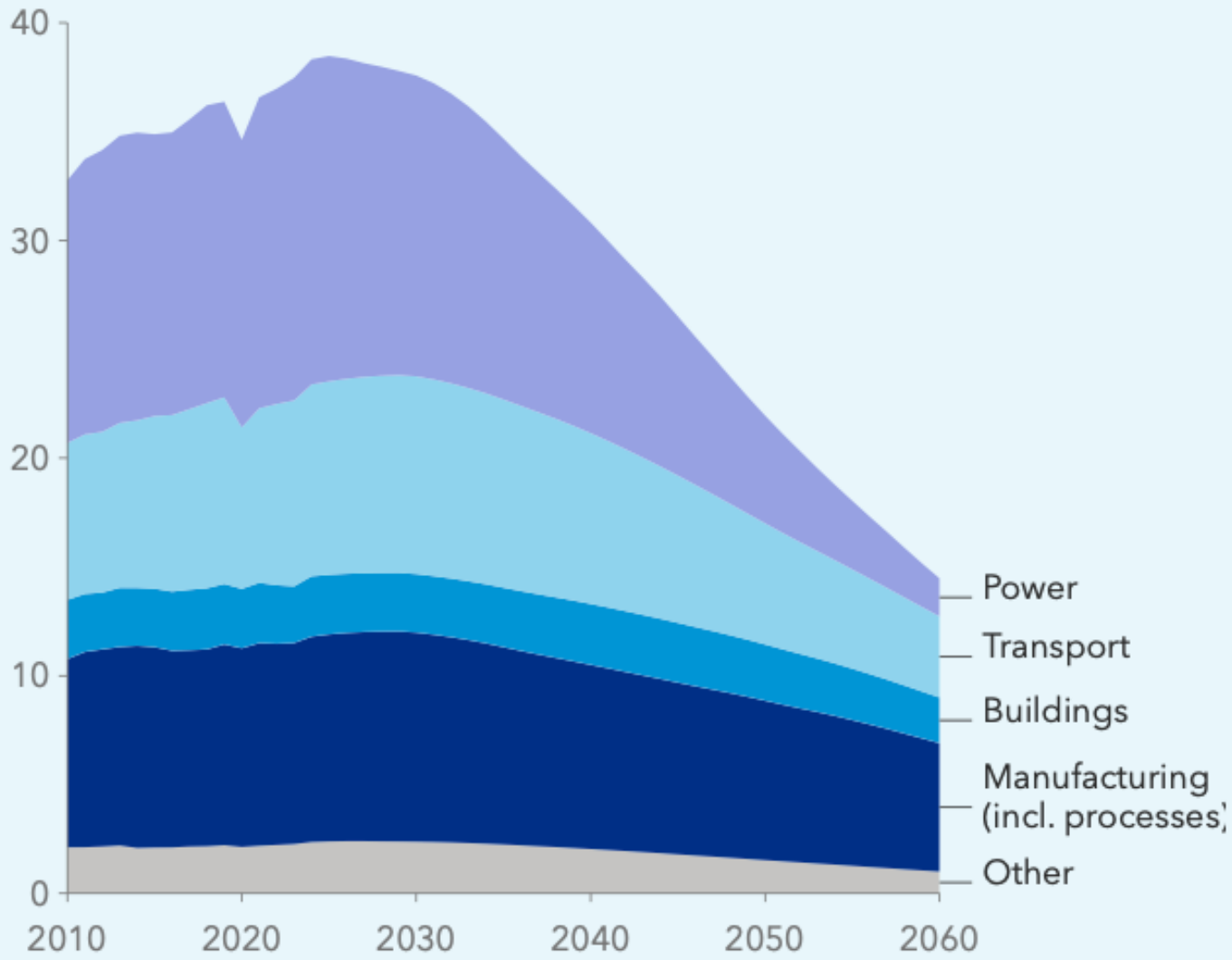


## World electricity demand from data centres (PWh/yr)



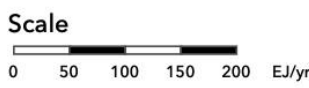
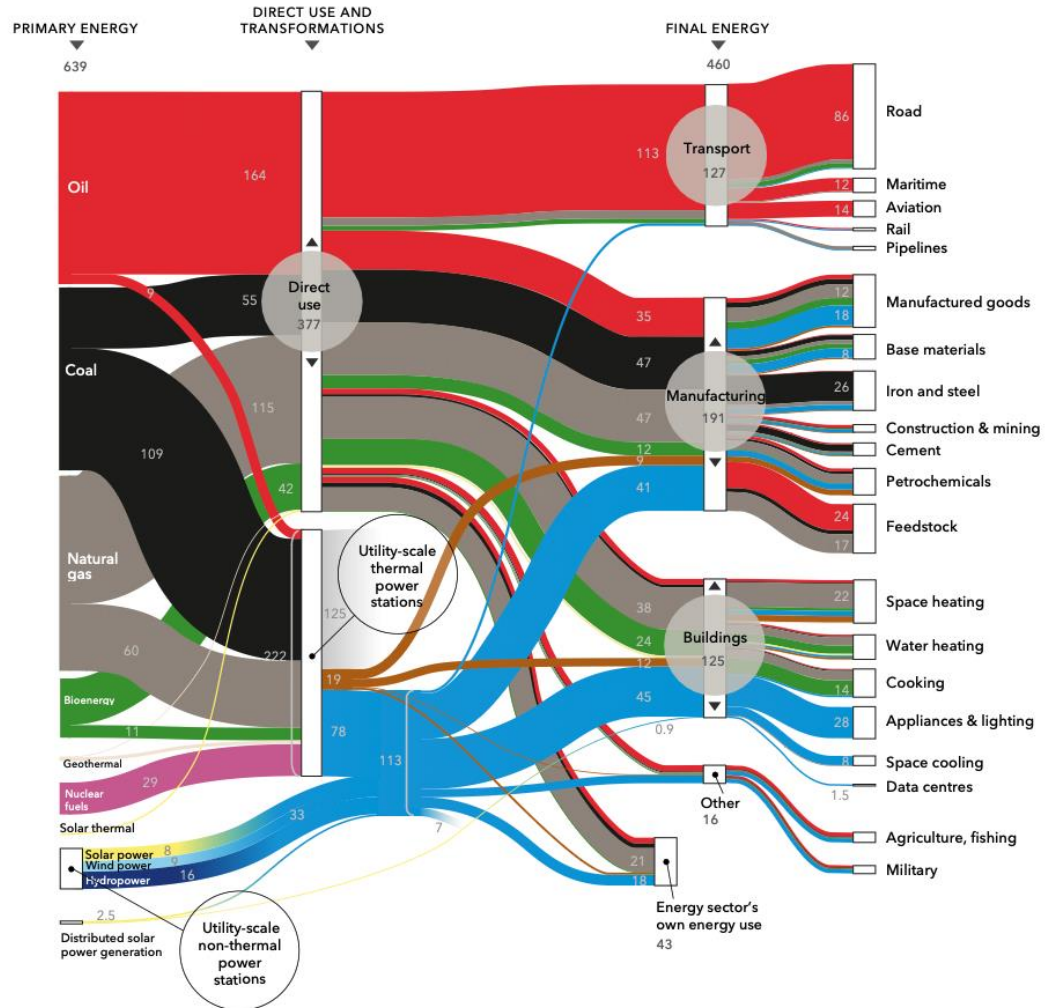


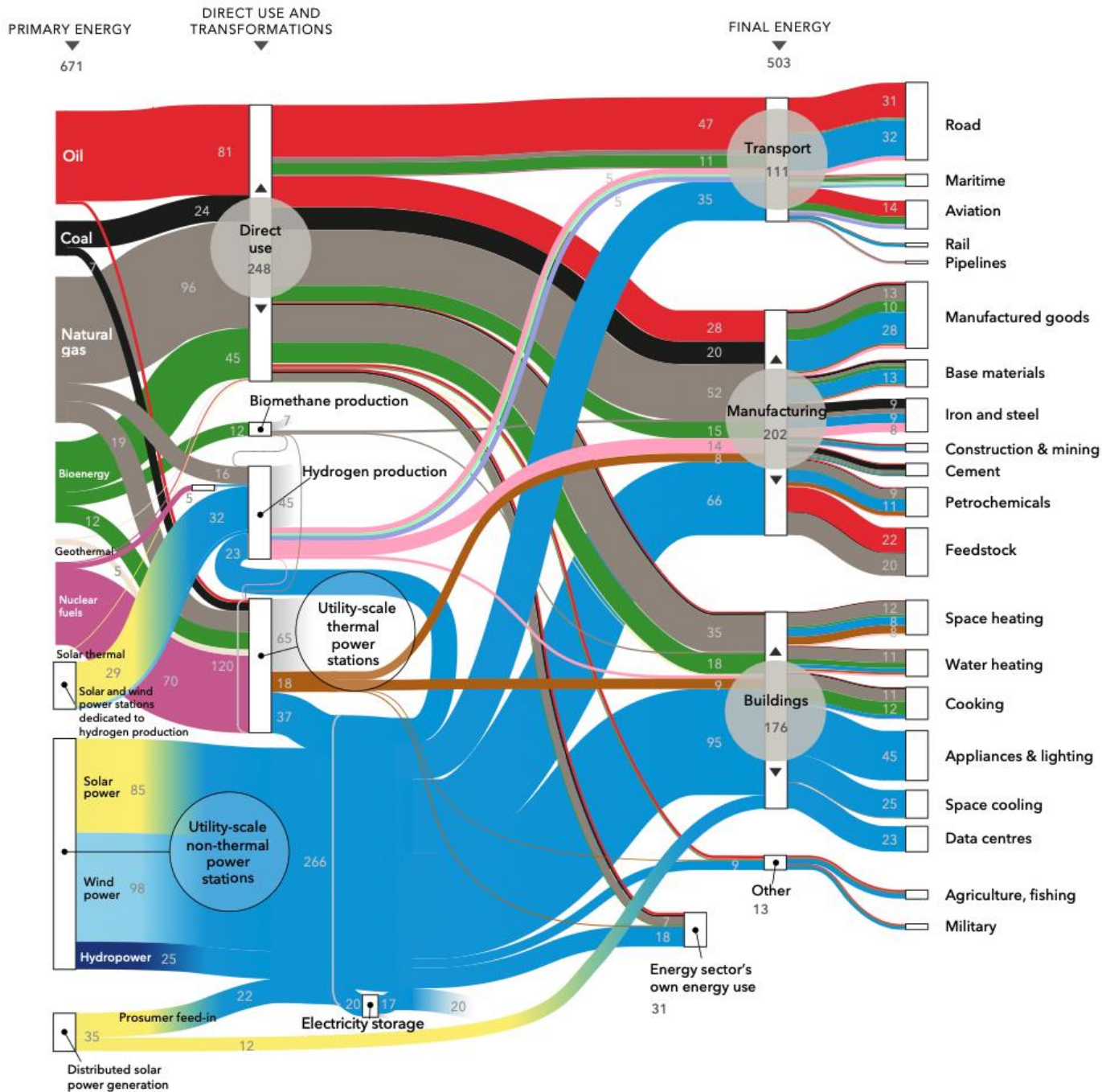
# World CO<sub>2</sub> emissions by sector (GtCO<sub>2</sub>/yr)



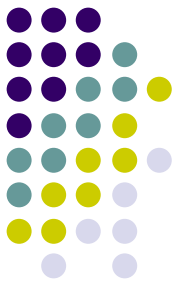
# Comparison of energy flows

2024





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



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

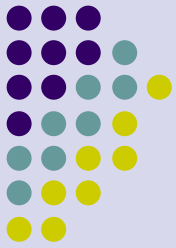
- Συστήματα
  - Τύποι θερμοδυναμικών συστημάτων
  - Ιδιότητες θερμοδυναμικών συστημάτων
  - Κατάσταση θερμοδυναμικών συστημάτων
- Ειδική θερμότητα
  - Υπολογισμός Ειδικών θερμοτήτων
- Υπολογισμός μεταβολών ενθαλπίας χωρίς αλλαγή φάσης
- Μεταβολές ενθαλπίας για αλλαγές φάσεων
- Ο 1ος θερμοδυναμικός νόμος – 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 ανταλλάσει μάζα με το περιβάλλον. Ακόμη ανταλλάσσει θερμότητα και έργο	
Κλειστό Σύστημα (χωρίς ροή)	Σύστημα που δεν ανταλλάσει 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 συσσώρευση 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).


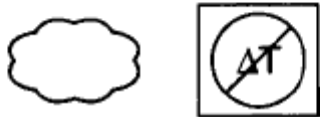


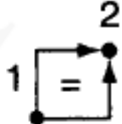
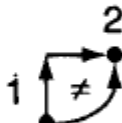
$$I_i \quad (i = 3, 4, \dots, n) = f(I_1, I_2)$$

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

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

# 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

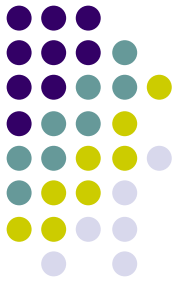
Ποσότητα ανά Μερίδα	Βιταμίνη A 0%	•	Βιταμίνη C 0%
Θερμίδες 110	Θερμίδες λίπους 35	•	Σίδηρος 2%
% Ημερήσια τιμή*		*Οι % ημερήσιες τιμές βασίζονται σε διαίτα 2,000 cal- orie. Οι ημερήσιες τιμές μπορεί να εξαρτώνται από τις ανάγκες σε calorie:	
Συνολικό λίπος 4g	6%	Calories:	2,000 2,500
Κορεσμένο λίπος 4g	15%	Συνολικό λίπος	λιγότερο από 65g 80g
Χολεστερόλη 0mg	0%	Κορεσμένο λίπος	λιγότερο από 20g 25g
Νάτριο 50 mg	2%	Χολεστερόλη	λιγότερο από 300mg 300mg
Συνολικοί υδατάνθρακες 18g	6%	Νάτριο	λιγότερο από 2400mg 2400mg
Διαιτητικές ίνες 0 g	0%	Συνολικοί υδατάνθρακες	300g 375g
Σάκχαρα 12g		Διαιτητικές ίνες	25g 30g
Πρωτεΐνες 1g			

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

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

# 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

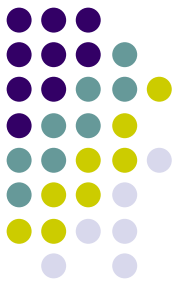
$$W = \int F dl$$

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 παρακάτω, πρέπει σε πολλές περιπτώσεις, η τιμή του έργου να είναι γνωστή από πριν.

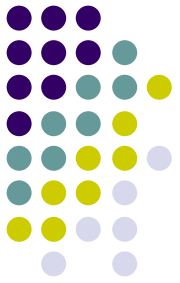
# Γ) Εσωτερική ενέργεια

## Δ) Ενθαλπία

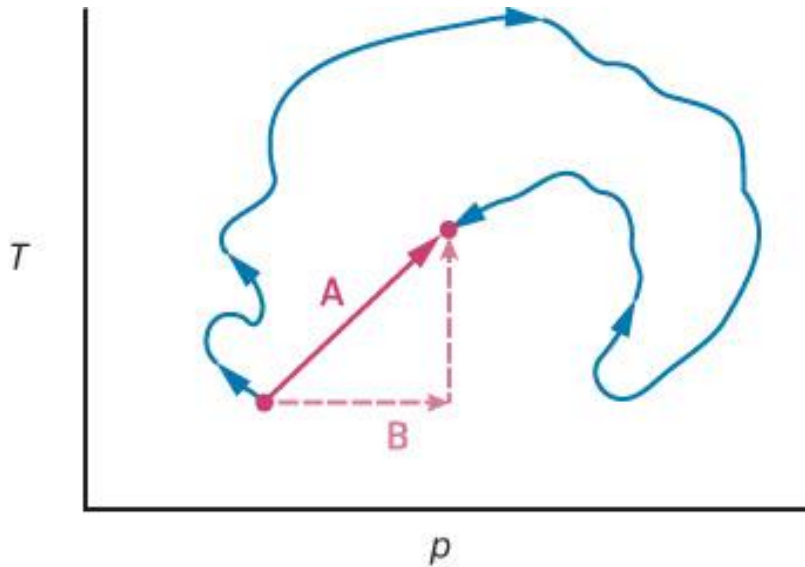


- **Εσωτερική ενέργεια** ονομάζεται το συνολικό άθροισμα της **κινητικής** και **δυναμικής ενέργειας** των δομικών στοιχείων ενός σώματος ως προς το **κέντρο μάζας** του σώματος και αν αυτό απομονωθεί από όλες τις εξωτερικές δυνάμεις. Συμβολίζεται με **U**.
- Η αύξηση της εσωτερικής ενέργειας γίνεται 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 **ενθάλπω = ζεσταίνω**, κρύβω μέσα μου, περιθάλπω, 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.

# Ε) Σημειακές ή Καταστατικές συναρτήσεις



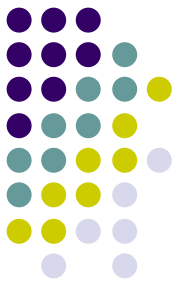
§ Δεν υπάρχουν απόλυτες τιμές ενθαλπίας και εσωτερικής ενέργειας, μόνο μεταβολές ενθαλπίας και εσωτερικής ενέργειας. Η μεταβολή της ενθαλπίας εξαρτάται μόνον από την αρχική και την τελική κατάσταση του συστήματος, ενώ η θερμότητα ή το έργο (συναρτήσεις «διαδρομής») μπορεί να διαφέρουν αφού εξαρτώνται από την διαδρομή που ακολουθήθηκε. (  $\oint d\bar{H} = 0$  )



# 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.

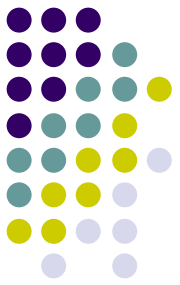
$$\bar{U} = \bar{U}(T, \bar{V}) \Rightarrow d\bar{U} = \left( \frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_{\bar{V}} dT + \left( \frac{\partial \bar{U}}{\partial \bar{V}} \right)_T d\bar{V} \Rightarrow d\bar{U} = C_v dT \Rightarrow \bar{U}_2 - \bar{U}_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

Ενθαλπία ( $H=U+pV$ ):

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

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

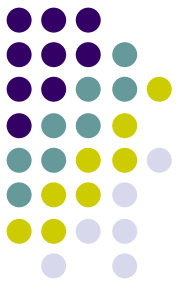
Φυσική έννοια: το ποσό της απαιτούμενης ενέργειας για την αύξηση της θερμοκρασίας μιας ουσίας κατά 1 βαθμό.



## 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

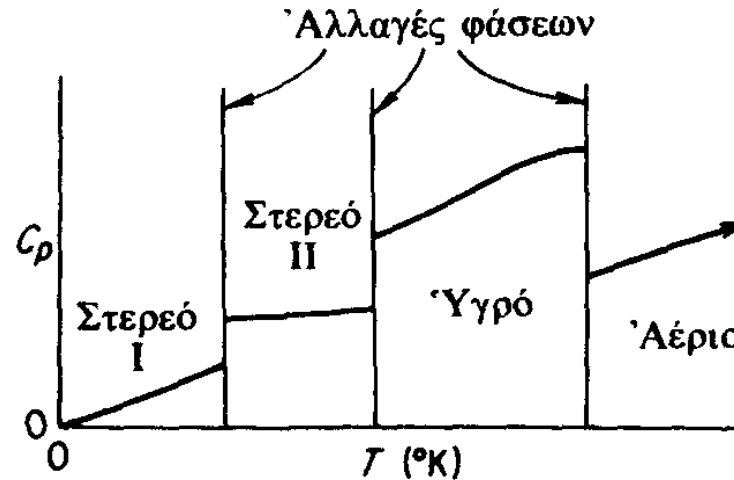
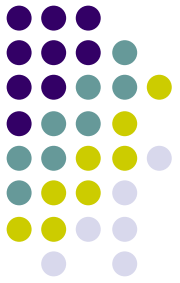
Η ειδική θερμότητα μπορεί να εκφραστεί σε μονάδες

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

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

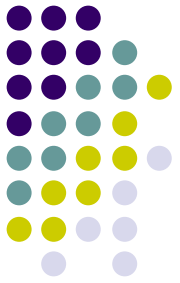


Σχήμα. Η ειδική θερμότητα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για μια καθαρή ουσία

- § 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



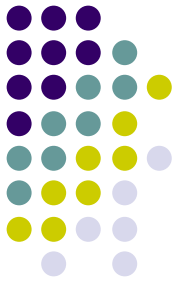
Οι περισσότερες εξισώσεις για τις ειδικές θερμότητες στερεών, υγρών και αερίων είναι **εμπειρικές**. Η ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση,  $C_p$ , εκφράζεται συνήθως σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας υπό μορφή σειράς, με σταθερές  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , κλπ. Για παράδειγμα:

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

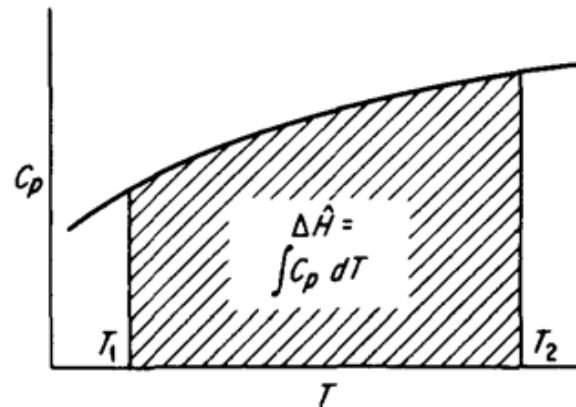
$$\text{ή} \quad C_p = a + bT + c \frac{1}{\sqrt{T}} \quad (T \text{ σε } ^\circ\text{R}, ^\circ\text{K} \text{ υποχρεωτικά})$$

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

# Υπολογισμός 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  $\Delta H$  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  $0^\circ\text{C}$  ή  $0^\circ\text{F}$ .

# Παράδειγμα 1



Υπολογίστε τη μεταβολή της ενθαλπίας για 1 kg mole αζώτου ( $N_2$ ) που θερμαίνεται υπό σταθερή πίεση (1 atm) από τούς 18 °C στους 1.100 °C.

**Λύση:**

Η ειδική θερμότητα του  $N_2$  σε διάφορες θερμοκρασίες δίνεται σε Πίνακες Συνθήκες αναφοράς 0 °C:

$C_{pm} = 7,551 \text{ kcal}/(\text{kg mole}) (\text{°C})$  στους 1.100 °C

$C_{pm} = 6,960 \text{ kcal}/(\text{kg mole}) (\text{°C})$  στους 18 °C

**Βάση: 1 kg mole  $N_2$**

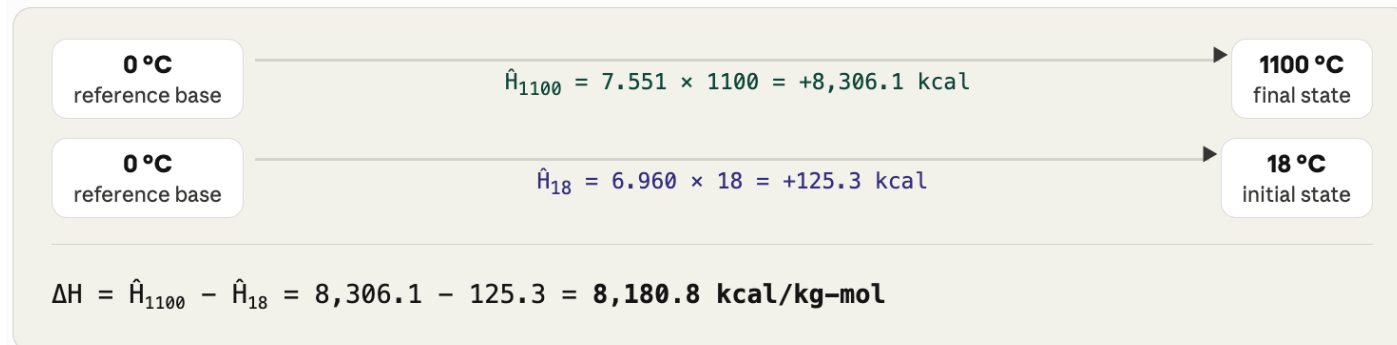
$$\Delta \bar{H}_{1100-18} = \Delta \bar{H}_{1100} - \Delta \bar{H}_{18} =$$

$$7,551 \times (1.100 - 0^\circ\text{C}) - 6,960 (18 - 0^\circ\text{C}) = 8.181 \text{ kcal/kg mole}$$

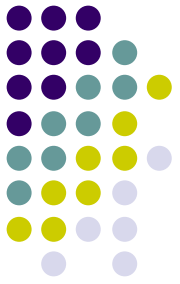
Αν οι συνθήκες αναφοράς δεν είναι 0°C, 0 °F κλπ., τότε θα ίσχυε:

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

ENTHALPY PATH DIAGRAM (REFERENCE BASE 0 °C)



# Παράδειγμα 2



Τα στερεά απόβλητα μπορούν να μετατραπούν σε ακίνδυνα για το περιβάλλον αέρια σε κλιβάνους αποτέφρωσης.

Μια μελέτη οικονομικής σκοπιμότητας έδειξε ότι η καύση στερεών αστικών αποβλήτων έδωσε αέριο με την παρακάτω σύσταση (επί ξηράς βάσεως)

CO <sub>2</sub>	9.2
CO	1.5
O <sub>2</sub>	7.3
N <sub>2</sub>	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  $C_p = \text{kcal}/(\text{kg mole}) (^{\circ}\text{C})$ )

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

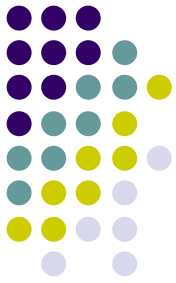
## Βάση : 1 kg mole αερίου

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 ( $N_2$ ) που θερμαίνεται υπό σταθερή πίεση (1 atm) από τους  $18^\circ C$  στους  $1100^\circ C$ .

**Λύση:**

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

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

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

**Βάση: 1 kg mole  $N_2$**

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

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

Αν οι συνθήκες αναφοράς δεν είναι  $0^\circ C$ ,  $0^\circ F$  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 τους πίνακες ενθαλπίας.  
Για την ίδια μεταβολή όπως στο Παράδειγμα 1, έχουμε τις παρακάτω τιμές:

$$\text{Στους } 1.100^\circ C \text{ ή } 1.373^\circ K: \quad \Delta \bar{H}_{1100} = 8.297 \text{ kcal/kg mole} \quad (T_{ref} = 0^\circ C)$$

$$\text{Στους } 18^\circ C \text{ ή } 291^\circ K: \quad \Delta \bar{H}_{18} = 125,3 \text{ kcal/kg mole} \quad (T_{ref} = 0^\circ C)$$

$$\text{Επομένως: } \Delta \bar{H}_{1100-18} = \Delta \bar{H}_{1100} - \Delta \bar{H}_{18} = 8.297 - 125,3 = 8.172 \text{ kcal/kg mole}$$

# 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  $80 \text{ cal/g}$ , δηλ. ο πάγος στους  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  μπορεί να απορροφήσει ποσό ενέργειας  $80 \text{ cal/g}$  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,

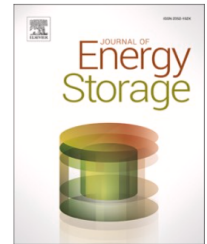
Αν δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα για τις λανθάνουσες θερμότητες, υπάρχουν οι παρακάτω προσεγγιστικές μέθοδοι που δίνουν μια εκτίμηση των λανθανουσών θερμοτήτων:



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

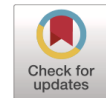
# Journal of Energy Storage

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/est](http://www.elsevier.com/locate/est)



## Research Papers

# Effect of carbon on the performance of red mud-molten salt composites for thermal management and waste heat recovery applications



Argyrios Anagnostopoulos<sup>a,e,\*</sup>, Maria Elena Navarro<sup>a</sup>, Maria Stefanidou<sup>b</sup>, Panos Seferlis<sup>c</sup>, Georgios Gaidajis<sup>d</sup>, Yulong Ding<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Birmingham Centre for Energy Storage & School of Chemical Engineering, University of Birmingham, Birmingham B15 2TT, United Kingdom

<sup>b</sup> Laboratory of Building Materials, School of Civil Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, GR, 54124, Thessaloniki, Greece

<sup>c</sup> Department of Mechanical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, PO Box 454, 54124, Thessaloniki, Greece

<sup>d</sup> Laboratory of Environmental Management and Industrial Ecology, Department of Production and Management, Engineering, Democritus University of Thrace, GR-67100 Xanthi, Greece

<sup>e</sup> Institute of Chemistry, University of Silesia, Szkolna 9, 40-006 Katowice, Poland

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Red mud

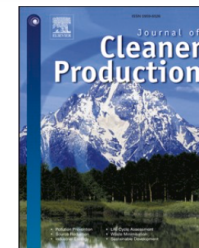
Molten salt

Composite

Thermal energy storage

Waste heat recovery

Waste management



## Valorization of phosphogypsum as a thermal energy storage material for low temperature applications

Argyrios Anagnostopoulos<sup>a,c,\*</sup>, M. Navarro<sup>a</sup>, A. Ahmad<sup>a</sup>, Yulong Ding<sup>a</sup>, G. Gaidajis<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Birmingham Centre for Energy Storage & School of Chemical Engineering, University of Birmingham, Birmingham, B15 2TT, United Kingdom

<sup>b</sup> Laboratory of Environmental Management and Industrial Ecology, Department of Production and Management, Engineering, Democritus University of Thrace, GR, 67100, Xanthi, Greece

<sup>c</sup> Institute of Chemistry, University of Silesia, Szkolna 9, 40-006, Katowice, Poland

### ARTICLE INFO

Handling Editor: Panos Seferlis

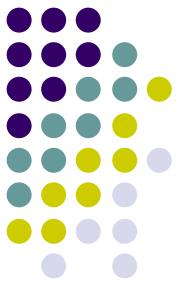
#### Keywords:

Phosphogypsum  
Paraffin  
Composite  
Thermal energy storage  
Circular economy  
Sustainability

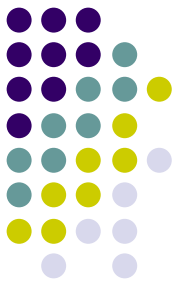
### ABSTRACT

Phosphogypsum (PG) is an industrial byproduct of the fertilizer industry typically disposed in the sea, dams or dykes, which presents a significant environmental hazard due to elevated content in radioactive heavy metals. Only 15% of it is recycled, and to this end, a novel circular economy case is proposed. The PG is combined with a commercial-grade paraffin to fabricate composite phase change materials (CPCMs). No variation in latent heat and melting point are observed after 96 cycles (25 to 100 °C) denoting good thermal stability. Maximum latent heat is 75 J/g (60% paraffin content), while the optimal average specific heat capacity is 1.54 J/gK for the same paraffin content. The thermal conductivity is found to be up to 0.46 W/mK; 75% higher than pure paraffin. The maximum energy storage density is 237 MJ/m<sup>3</sup>; only 14% lower than the pure paraffin. A lab scale TES layout of the PG based CPCMs is also investigated in ANSYS. The effect of the flow rate of the heat transfer fluid, in this case air, is evaluated. A maximum charge and discharge efficiency of 88.1% and 66.2% respectively, is achieved for flow rates of 5.5 and 22 L/min correspondingly.

# Ο 1<sup>ος</sup> Θερμοδυναμικός νόμος – Γενικό ισοζύγιο ενέργειας



- Ο 1<sup>ος</sup> 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<sup>ος</sup> 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:

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

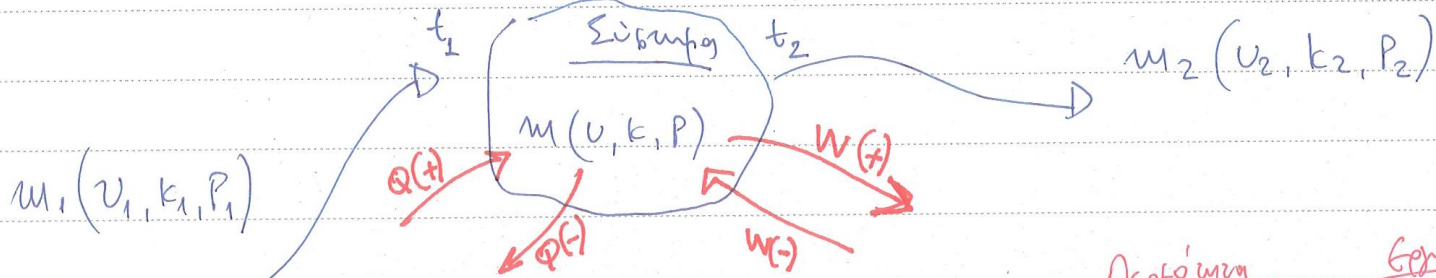
ή λεπτομερώς

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

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.



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

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

Είσοδος - Είσοδος

Θερμότητα  
 (+) είσοδος στο σύστημα  
 (-) είσοδος από το σύστημα

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

- Ενέργεια πίεσης
- Ενέργεια ροής

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

(Έργο από το περιβάλλον στο σύστημα)  
 Δραστηριότητα  
 P\bar{V} (στατική)

1) Κλειστό ή Αδυναμικό σύστημα (απουσία μεταφοράς ύλης,  $m_1 = m_2 = 0$ )

$$\Delta E = Q - W$$

1<sup>ο</sup> Θερμodynamικό Αξίωμα για ένα κλειστό σύστημα

2) Μηδενική ανταλλαγή ενέργειας, απουσία μεταφοράς ύλης ( $\Delta E = 0, m_1 = m_2 = 0$ )

$$Q = W$$

3) Μηδενική ανταλλαγή ενέργειας, ροή ύλης ( $\Delta E = 0$ )

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

4) Μηδενική ανταλλαγή ενέργειας,  $Q = 0, W = 0, \bar{K} = 0, \bar{P} = 0, \Delta E = 0$

$$\Delta \bar{H} = 0 \rightarrow \text{αναφέρεται ισόζυγο ενέργειας}$$

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:

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

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

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

ή απλούστερα

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

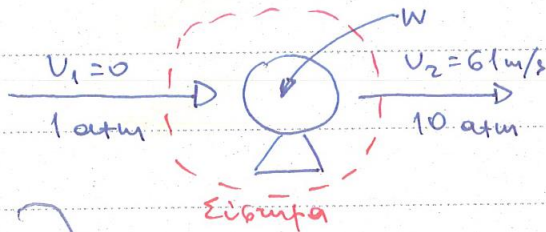
- όπου
- $\Delta$  το σύμβολο διαφοράς (έξοδος μείον είσοδος, εκροή μείον εισροή, ή τελικός χρόνος μείον αρχικός χρόνος)
  - $H$  η ενθαλπία
  - $Q$  η θερμότητα την οποία απορροφά το σύστημα από το περιβάλλον (είναι θετικό όταν η θερμότητα εισέρχεται στο σύστημα)
  - $W$  Μηχανικό έργο που παράγεται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

# Παράδειγμα 1

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



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



Βάρη  
1 kg αέρα

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

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

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

P = απεδουτέοι

$$\Rightarrow W = -\Delta \left( \bar{H} + \frac{v^2}{2} \right) = - \left[ (121,7 - 116,9) + \frac{61^2 - 0^2}{2} \right] = - \left[ (4,8 \text{ kcal/kg}) + 1860,5 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \left( \frac{1}{1000} \right) \cdot \frac{1}{4,18} \text{ cal} \right] \Rightarrow$$

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

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

# Παράδειγμα 2

→ Ρυθμός άντλησης  $2 \text{ m}^3/\text{h}$

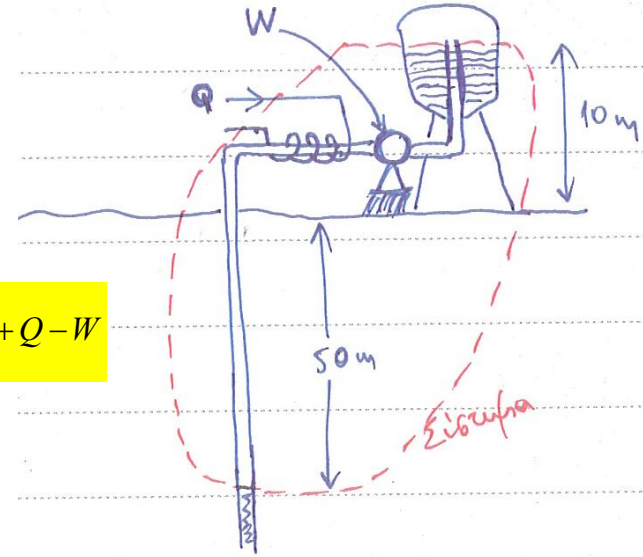
→ Θερμαντής  $10\,000 \text{ kcal/h}$

→ 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

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



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

Βάση: 1 h λειτουργίας

•  $\bar{K}_1 = \bar{K}_2 = 0$  (δεν κινούνται ή διαφέρουν των αγωγών μεταφοράς  $\rightarrow$  υποθέτουμε ίδιες διατομές και άρα παραλείπουμε ταχύτητες  $v_1$  ή  $v_2$ )

•  $m \Delta \bar{P} = m g \Delta h = \frac{2000 \text{ kg}}{\text{h}} \left| \frac{9.81 \text{ m}}{\text{s}^2} \right| \frac{60 \text{ m}}{\text{h}} = 1177.2 \text{ kJ/h} \hat{=} 281.3 \text{ kcal/h}$

•  $Q = 10\,000 - 8\,000 = 2\,000 \text{ kcal/h}$  δίνεται στο σύστημα

•  $W = \frac{6 \text{ HP}}{1 \text{ HP}} \left| \frac{55\%}{745.7 \text{ (J/s)}} \right| \frac{3600 \text{ s}}{\text{h}} = -8.859 \text{ kJ/h} \hat{=} -2.117 \text{ kcal/h}$

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

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

# Γ) Εσωτερική ενέργεια

## Δ) Ενθαλπία



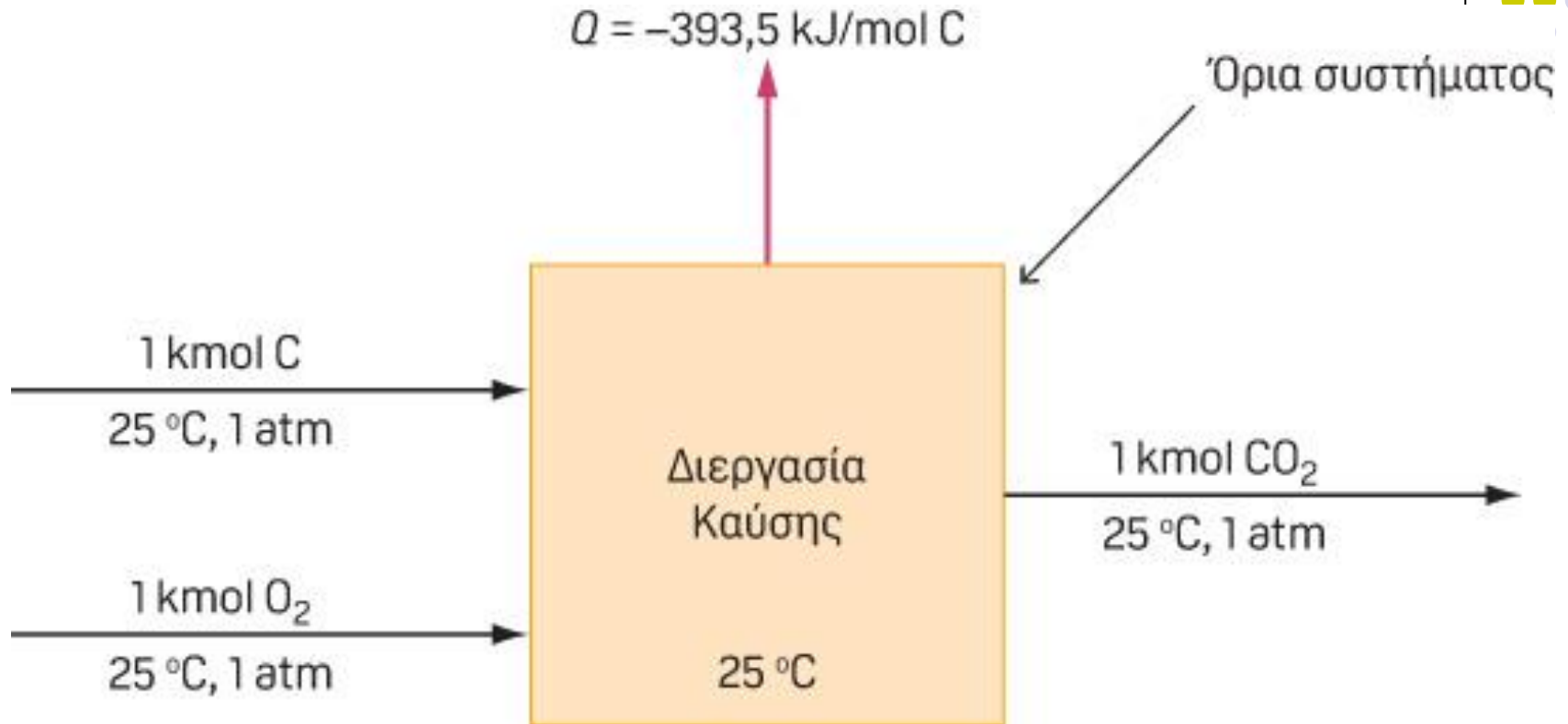
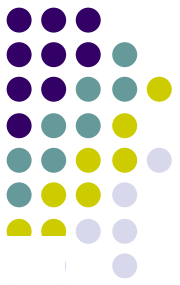
- **Εσωτερική ενέργεια** ονομάζεται το συνολικό άθροισμα της [κινητικής](#) και [δυναμικής ενέργειας](#) των δομικών στοιχείων ενός σώματος ως προς το [κέντρο μάζας](#) του σώματος και αν αυτό απομονωθεί από όλες τις εξωτερικές δυνάμεις. Συμβολίζεται με  $U$ .
- Η αύξηση της εσωτερικής ενέργειας γίνεται με προσφορά ενέργειας από το περιβάλλον. Αυτό μπορεί να συμβεί με [κρούση](#), με [ηχητικά κύματα](#), με [αύξηση της θερμοκρασίας](#) ή 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 *ενθάλπω* = ζεσταίνω, κρύβω μέσα μου, περιθάλπω, 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 ( $\Delta H_{rxn}$ )



- 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 θερμότητα (ενθαλπία) σχηματισμού



Σχήμα. Η θερμότητα που μεταφέρεται από μια διεργασία καύσης είναι η πρότυπη θερμότητα σχηματισμού.

# 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:

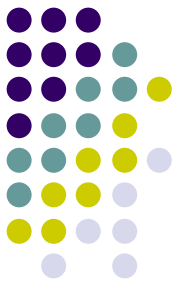
$$\Delta \bar{H}_A = \Delta \bar{H}_{fA}^o + \int_{T_{ref}}^T C_{pA} dT$$

**Για μείγματα** περισσότερων 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:

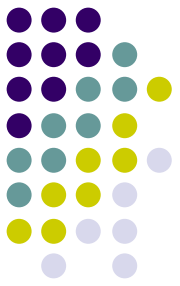
$$\text{Ενθαλπία εισόδου: } \Delta H_{\text{εισ.}} = n_1 \Delta \bar{H}_{f1}^{\circ} + n_2 \Delta \bar{H}_{f2}^{\circ} + \int_{T_{\text{ref}}}^{T_{\text{εισ.}}} (n_1 C_{p1} + n_2 C_{p2}) dT$$

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

Επομένως, η διαφορά  $\Delta H_{\text{εξ.}} - \Delta H_{\text{εισ.}}$  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:

$$\Delta H_{\text{εξόδ.}} - \Delta H_{\text{εισ.}} = \left[ n_3 \Delta \bar{H}_{f3}^o + n_4 \Delta \bar{H}_{f4}^o \right] - \left[ n_1 \Delta \bar{H}_{f1}^o + n_2 \Delta \bar{H}_{f2}^o \right] +$$

$$+ \int_{T_{\text{ref}}}^{T_{\text{εξόδ.}}} (n_3 C_{p3} + n_4 C_{p4}) dT - \int_{T_{\text{ref}}}^{T_{\text{εισ.}}} (n_1 C_{p1} + n_2 C_{p2}) dT$$

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  $\Delta E = E_{i2} - E_{i1} = -\Delta \bar{H} + \bar{K} + \bar{P} m + Q - W$  γίνεται:

$$-Q = -\Delta \bar{H} m \quad Q = \Delta \bar{H} m = \Delta H_{rxn}$$

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.

και

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

$$\Delta H_{rxn} < 0$$

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:**

1. Πρότυπες θερμότητες ή ενθαλπίες σχηματισμού
2. Πρότυπες θερμότητες ή ενθαλπίες καύσης

# Παράδειγμα

## Έμμεσος υπολογισμός των ενθαλιπών σχηματισμού



Να προσδιορισθεί η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του CO, εάν είναι γνωστός ο πρότυπος θερμοτονισμός των αντιδράσεων καύσεων του C και του CO προς CO<sub>2</sub>.

### Λύση

**Βάση 1 g mole CO**

Αντιδράσεις :

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.

$$\Delta H_{\text{rxn}} < 0$$

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



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

## Παράδειγμα : Υπολογισμός του θερμοτονισμού αντίδρασης



Υπολογίστε το  $\Delta \bar{H}_{rxn}^o$  της παρακάτω αντίδρασης για 5 mole  $\text{NH}_3$ :

$$4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \square 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$$

Λύση:

**Βάση: 4 g mole  $\text{NH}_3$**

Από πίνακες λαμβάνεται ότι:

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

Ισχύει:

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

Άρα για τα 5 g mole  $\text{NH}_3$  ισχύει:

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



## Παράδειγμα : Υπολογισμός της ενθαλπίας σχηματισμού με αλλαγή φάσης

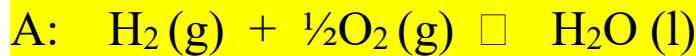
Αν η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  είναι  $-68.317 \text{ kcal/g mole}$  και η θερμότητα εξάτμισης είναι  $+10.519 \text{ kcal/g mole}$  στους  $25^\circ\text{C}$  και  $1 \text{ atm}$ , ποια είναι η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού για το  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$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

**Λύση:**

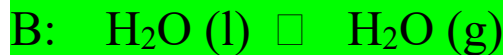
**Βάση: 1 g mole  $\text{H}_2\text{O}$**

Ισχύει για την αντίδραση A:

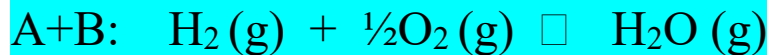
$$\Delta \bar{H}_{rxn}^o = \left[ \begin{array}{c} \square \\ \square \\ \square \end{array} \right]_{\text{προϊόντων}} n_i \Delta \bar{H}_{fi}^o - \left[ \begin{array}{c} \square \\ \square \\ \square \end{array} \right]_{\text{αντιδρώντων}} n_i \Delta \bar{H}_{fi}^o = -68.317 \text{ kcal/g mole}$$



$$\Delta \bar{H}_{rxn}^o = -68.317 \text{ kcal/g mole}$$



$$\Delta \bar{H}_{vap}^o = +10.519 \text{ kcal/g mole}$$



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

## 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 ανεπιθύηνη στη χυτική βιομηχανία και διαβόνη χάρη σε θερμοκρασίες  $\gg$  των  $25^\circ\text{C}$ . Επειδή όμως τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται αναφέρονται στους  $25^\circ\text{C}$  θα πρέπει πρώτα να υπολογιστεί η πρόσημη θερμοότητα αντίδρασης στους  $25^\circ\text{C}$ . Στη θερμοκρασία αυτή και σε πίεση  $1\text{ atm} \approx 1\text{ bar}$  το  $\text{H}_2\text{O}$  είναι υγρό, παρ'ότι αυτή θεωρείται ως πρόσημη κατάσταση όλων των αντιδρώντων ή προϊόντων η κατάσταση των ιδανικά αερίων για  $25^\circ\text{C}$ ,  $1\text{ bar}$ .

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

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

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

Επειδή το  $\text{H}_2\text{O}$  σε  $1\text{ atm}$ ,  $25^\circ\text{C}$  είναι υγρό, ένω ότι είχαμε την πρόσημη θερμοότητα σχηματισμού των υγρών νερά. Θα έπρεπε να προστεθεί και η εξίσωση των μεταβολών της φυσικής κατάστασης των νερά:

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

# 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.

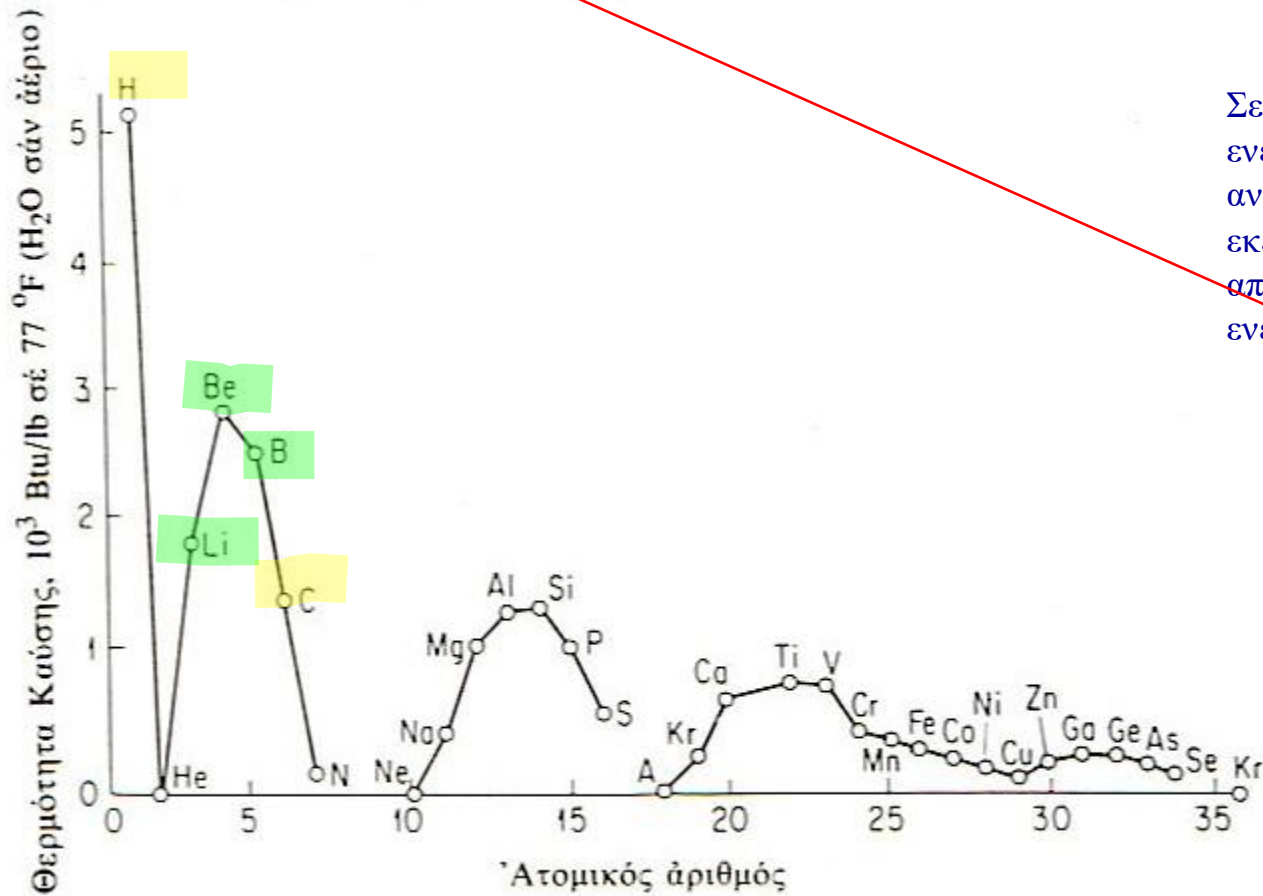
Οι συμβάσεις που χρησιμοποιούνται για τις πρότυπες θερμότητες καύσεις είναι:

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  $1 \text{ atm}$ .
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



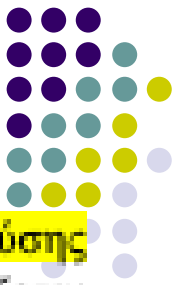
- Ø Η πρότυπη θερμότητα καύσης δεν μπορεί να είναι ποτέ θετική και είναι πάντοτε αρνητική. Θετική τιμή θα σήμαινε ότι η ουσία δεν καίγεται ούτε οξειδώνεται.
- Ø Στην αναζήτηση καλύτερων καυσίμων υψηλού ενεργειακού περιεχομένου ενδιαφέρει ιδιαίτερα η θερμότητα καύσης κάθε στοιχείου εκφρασμένη σαν ενέργεια/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



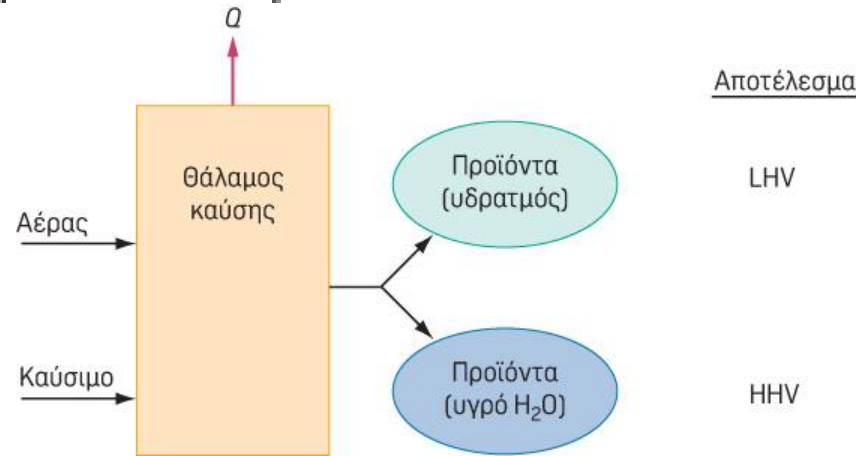
Σε μια **εξώθερμη αντίδραση**, η ενέργεια δεσμών των προϊόντων της αντίδρασης είναι μικρότερη από εκείνη των αντιδρώντων, με αποτέλεσμα να υπάρχει πλεόνασμα ενέργειας που απελευθερώνεται.



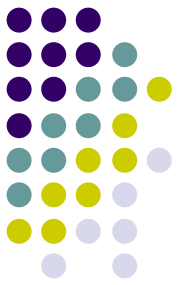
# Θερμαντική δύναμη



- 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 **θερμιδομετρική οβίδα**.
- Επειδή κατά τη διεργασία μέτρησης το νερό που προκύπτει από την καύση υγροποιείται, ενώ σε διεργασία καύσης π.χ. σε έναν λέβητα παραμένει υπό τη μορφή του υδρατμού και απάγεται με τα καυσαέρια, προέκυψε η ανάγκη υιοθέτησης **δύο θερμαντικών δυνάμεων καυσίμων**:
  - την **ανώτερη θερμαντική δύναμη (ΑΘΔ-LHV)** όπου όλο το παραγόμενο νερό συμπυκνώνεται στην υγρή κατάσταση και
  - την **κατώτερη θερμαντική δύναμη (ΚΘΔ-HHV)** 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:

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

## 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.

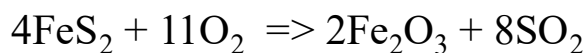
# Ατελείς αντιδράσεις



- ∅ Για μια ατελή αντίδραση ο πρότυπος θερμοτονισμός της πρέπει να υπολογιστεί με βάση **MONO** 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

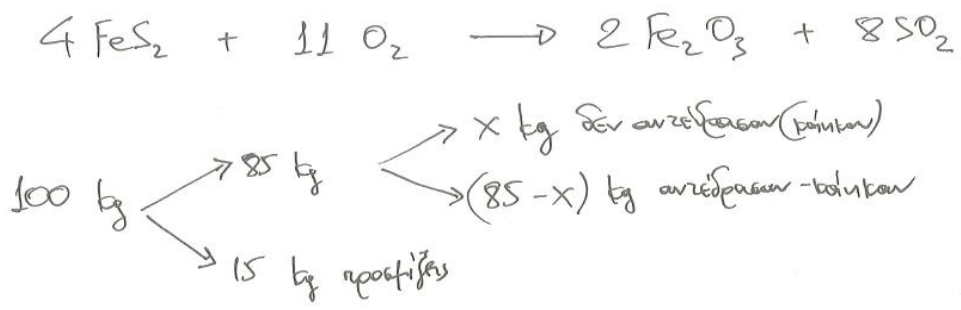
Βάση: 100 kg FeS<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>

Μετάλλευμα FeS<sub>2</sub> έχει 85% FeS<sub>2</sub> και 15% προσμίξεις (αδρανή, κτλ.) και καίγεται με περίσσεια αέρα 200% για να παραχθεί SO<sub>2</sub>.



Όλες οι προσμίξεις (μαζί με το Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) απορρίπτονται σαν στερεά απόβλητα που περιέχουν 4% FeS<sub>2</sub>.

Να υπολογιστεί η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης ανά kg μεταλλεύματος.



Στερεά Υπόβλητα: (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) + (προσμίξεις) + (επίκαιρο FeS<sub>2</sub>)

$$\left[ \left( \frac{85-x}{120} \cdot \frac{2}{4} \cdot 160 \right) + 15 + x \right] \leq 4\% x$$

$\Rightarrow$  x = 2,90 kg

Είσοδος			Εξόδος		
	kg	mole		kg	mole
FeS <sub>2</sub> :	85 - 2,9 = <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">82,1</span>	0,68	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	54,4	$\frac{0,68}{2} = 0,34$
O <sub>2</sub> :	60,2	$0,68 \cdot \frac{11}{4} = 1,88$	SO <sub>2</sub> :	87	$0,68 \times 2 = 1,36$

Άρα η επίδραση γίνεται:



$\Delta H_f^\circ$ (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

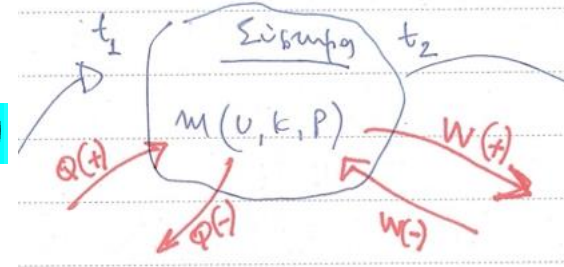


Από την εξίσωση ενέργειας :

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

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

Και επειδή  $Q$  αρνητικό (η καύση δίνει θερμότητα)



$$Q = -\Delta H = \Delta \bar{H}_{\text{rxn}} = - \left( \sum_{\text{προϊόντων}} n_i \Delta \bar{H}_{i,\beta}^{\circ} - \sum_{\text{αντιδρώντων}} n_i \Delta \bar{H}_{i,\alpha}^{\circ} \right)$$

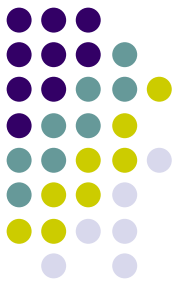
*Παρατήρηση:* Το αρνητικό πρόσημο μπροστά από την παρένθεση των αθροισμάτων οφείλεται στο ότι οι επιλεγόμενες συνθήκες αναφοράς είναι μηδέν για τα προϊόντα του δεξιού μέρους της πρότυπης εξίσωσης. Συμβουλευτείτε το Παράρτημα F, για τις τιμές των  $\Delta \bar{H}_f^{\circ}$ .

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

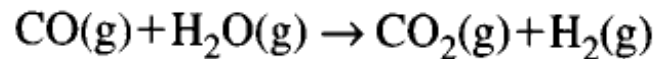
σε αντιδιαστολή με το ότι η ενέργεια σχηματισμού των δεσμών των προϊόντων είναι  $<$  μικρότερη από την ενέργεια σχηματισμού των δεσμών των αντιδρώντων που υπονοεί η εξίσωση

$$\Delta \bar{H}_{\text{rxn}}^{\circ} = \left( \sum_{\text{προϊόντων}} n_i \Delta \bar{H}_{i,\beta}^{\circ} - \sum_{\text{αντιδρώντων}} n_i \Delta \bar{H}_{i,\alpha}^{\circ} \right)$$

# 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)



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

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

Παρατηρήστε ότι η θερμότητα καύσης για το  $\text{H}_2\text{O(l)}$  είναι μηδέν, αλλά είναι ίση με  $-44.00 \text{ kJ/g mol}$  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.)

# Το ισοζύγιο ενέργειας όταν τα προϊόντα & τα αντιδρώντα δεν είναι στους 25<sup>0</sup>C



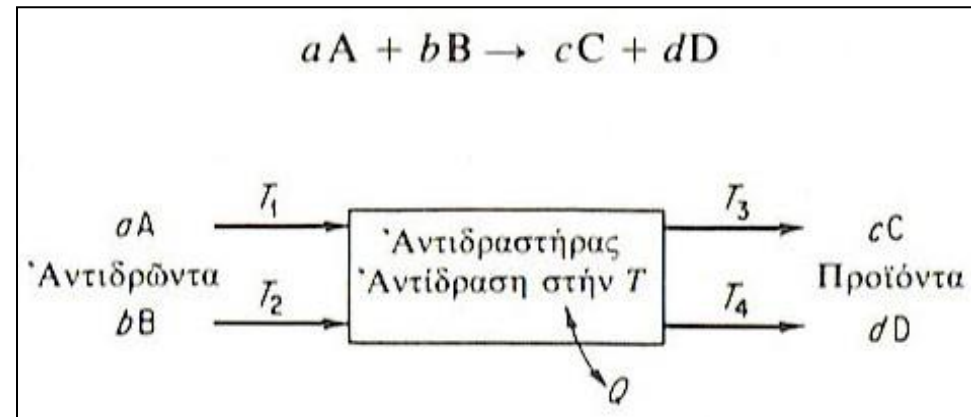
Τυπικά ερωτήματα:

- 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?

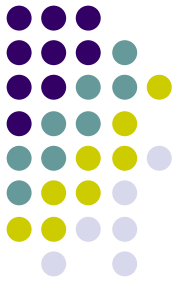
$$\Delta E = -\Delta \left[ \left( \bar{H} + \bar{K} + \bar{P} \right) m \right] + Q - W$$

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

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

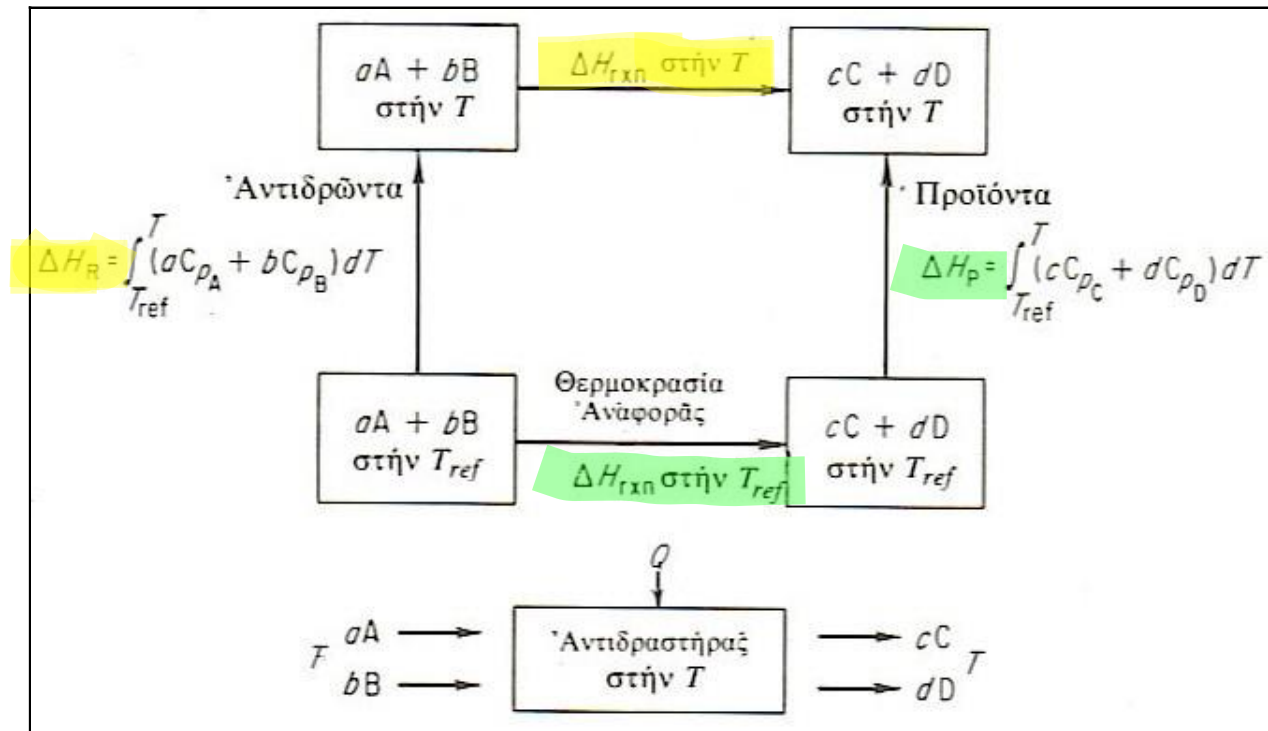


# Το ισοζύγιο ενέργειας όταν τα προϊόντα & τα αντιδρώντα δεν είναι στους 25°C



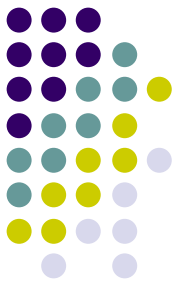
Αντιδρώντα και προϊόντα στην ίδια θερμοκρασία  $T \neq 25^\circ\text{C}$

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 <sub>4</sub>	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)

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

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

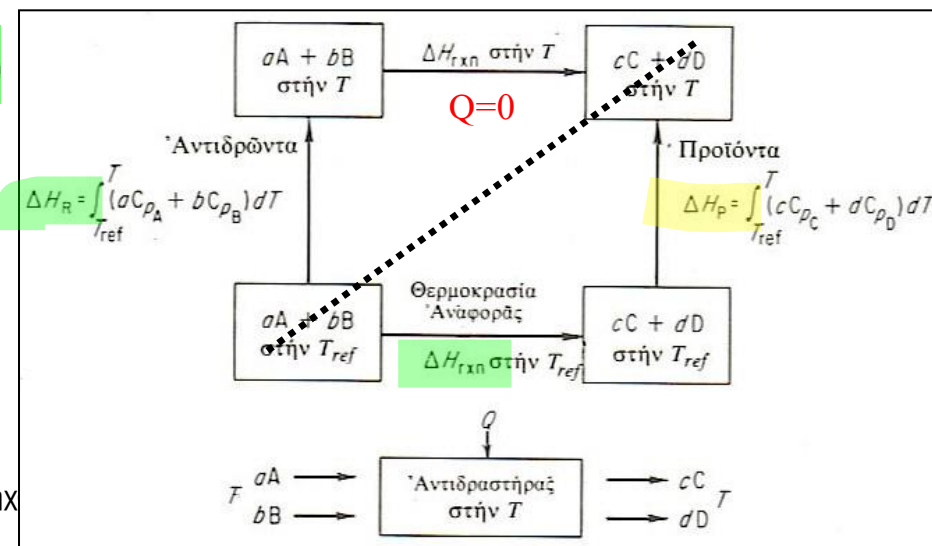
Επίσης επειδή στον υπολογισμό της ΘΑΑ υποτίθεται ότι:

- 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 ( $T_{προϊόντων} = T_{αντίδρασης}$ )

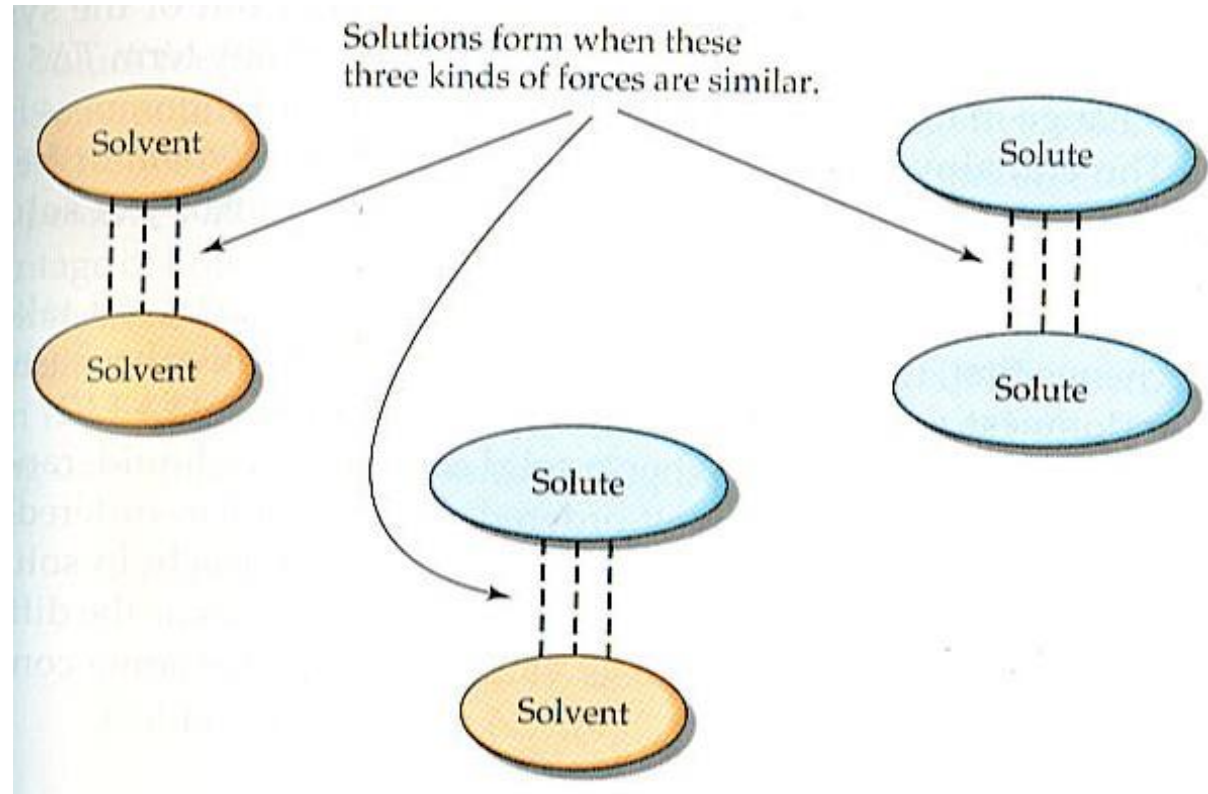
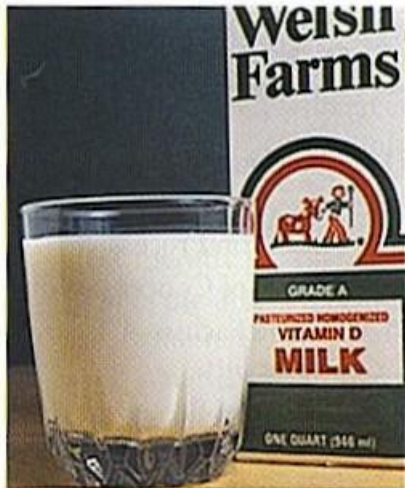
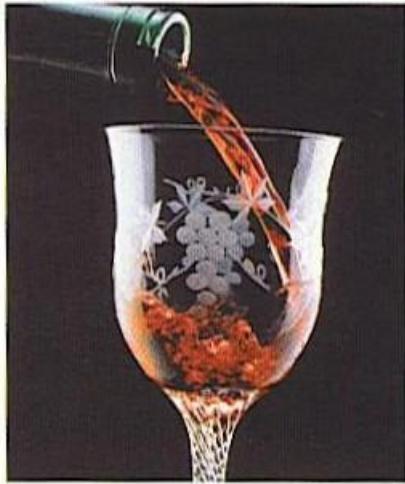
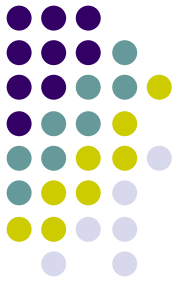
$\Rightarrow Q=0$  (γιατί πηγαίνει για την ανύψωση της θερμοκρασίας των προϊόντων)

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

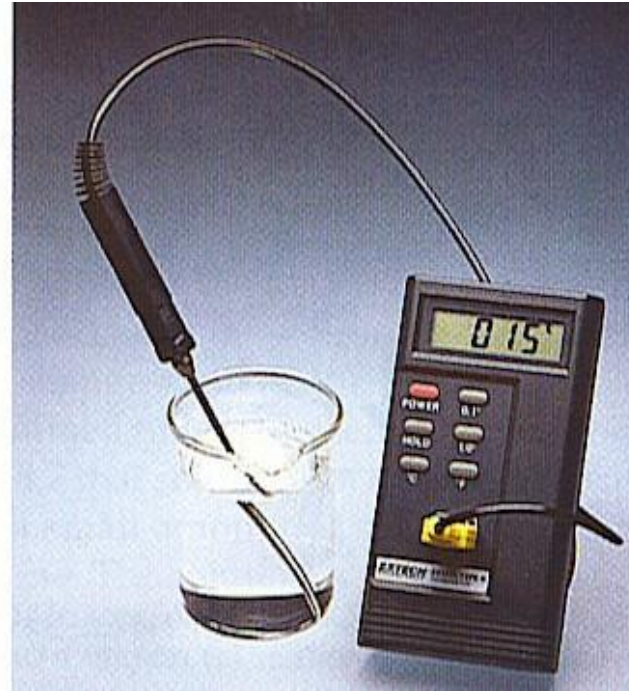
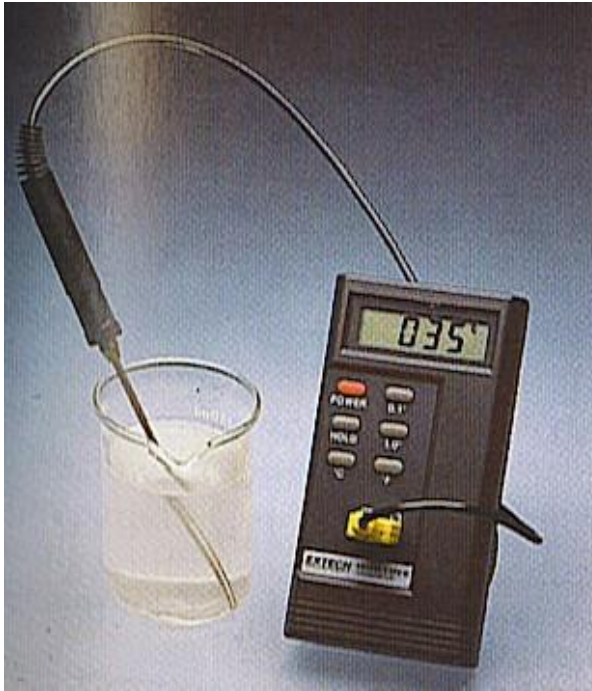
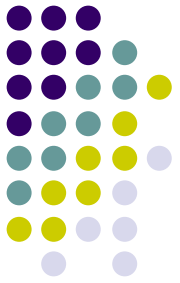
$\Rightarrow \Delta H_P = \Delta H_R - \Delta H_{rxn}(T_{ref})$  (ενεργειακή πηγή)



# Ενθαλπίες διάλυσης και ανάμιξης

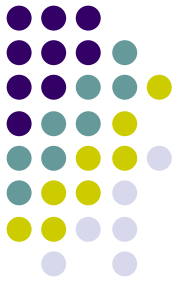


# Ενθαλπίες διάλυσης και ανάμιξης



Η διάλυση  $\text{CaCl}_2$  σε νερό είναι εξώθερμη, προκαλώντας αύξηση της θερμοκρασίας του νερού από την αρχική τιμή των  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , ενώ η διάλυση του  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  στο νερό είναι ενδόθερμη προκαλώντας μείωση της αρχικής θερμοκρασίας του νερού.

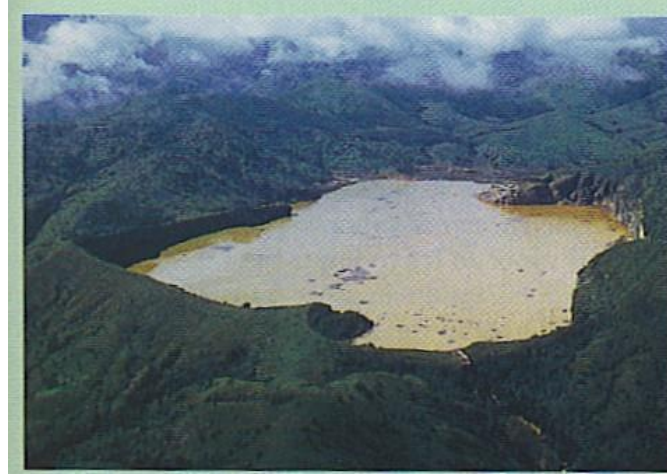
# Ενθαλπίες διάλυσης και ανάμιξης



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

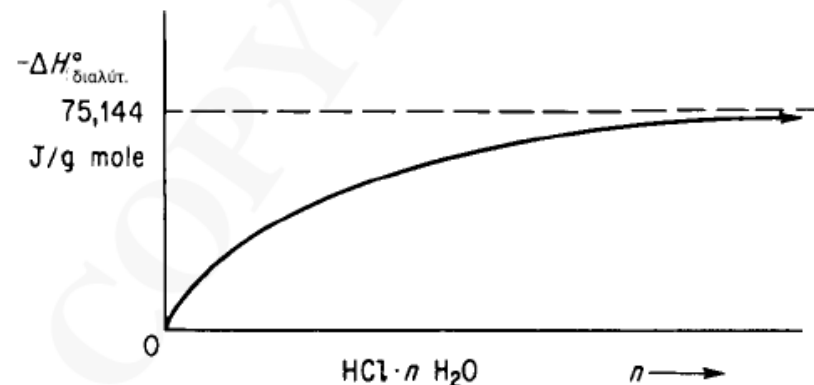
Οι θερμότητες διάλυσης και ανάμιξης ενσωματώνονται εύκολα στο ισοζύγιο ενέργειας όπως ακριβώς και οι θερμοτονισμοί των αντιδράσεων



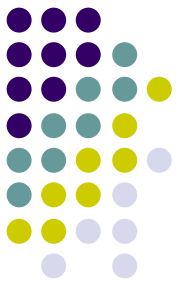
**ΠΙΝΑΚΑΣ 28.1** Δεδομένα Θερμότητας Διάλυσης στους 25 °C και 1 atm.

Σύσταση	Ολικά moles H <sub>2</sub> O που προστίθεται σε 1 mole HCl	$\Delta\hat{H}^\circ$ για κάθε διαδοχικό βήμα (J/g mol HCl)	Ολική θερμότητα διάλυσης (Αθροιστική $\Delta\hat{H}^\circ$ ) (J/g mol HCl) (J/g mol HCl)	Θερμότητα σχηματισμού $\Delta\hat{H}_f^\circ$ (J/g mol HCl)
HCl(g)	0			-92,311
HCl[1H <sub>2</sub> O(aq)]	1	-26,225	-26,225	-118,536
HCl[2H <sub>2</sub> O(aq)]	2	-22,593	-48,818	-141,129
HCl[3H <sub>2</sub> O(aq)]	3	-8,033	-56,851	-149,161
HCl[4H <sub>2</sub> O(aq)]	4	-4,351	-61,202	-153,513
HCl[5H <sub>2</sub> O(aq)]	5	-2,845	-64,047	-156,358
HCl[8H <sub>2</sub> O(aq)]	8	-4,184	-68,231	-160,542
HCl[10H <sub>2</sub> O(aq)]	10	-1,255	-69,486	-161,797
HCl[15H <sub>2</sub> O(aq)]	15	-1,503	-70,989	-163,300
HCl[25H <sub>2</sub> O(aq)]	25	-1,276	-72,265	-164,576
HCl[50H <sub>2</sub> O(aq)]	50	-1,013	-73,278	-165,589
HCl[100H <sub>2</sub> O(aq)]	100	-569	-73,847	-166,158
HCl[200H <sub>2</sub> O(aq)]	200	-356	-74,203	-166,514
HCl[500H <sub>2</sub> O(aq)]	500	-318	-74,521	-166,832
HCl[1000H <sub>2</sub> O(aq)]	1,000	-163	-74,684	-166,995
HCl[50,000H <sub>2</sub> O(aq)]	50,000	-146	-75,077	-167,388
HCl[∞H <sub>2</sub> 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 ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) χρησιμοποιείται κατά την καύση του σε συγκολλήσεις. Επειδή η παραγωγή του είναι ακριβή προτάθηκε η χρήση αιθυλενίου ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ). Τεκμηριώστε ποιο από τα δύο αέρια υπερτερεί για τη συγκεκριμένη χρήση. (2 μονάδες)

- Η μεθανόλη ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) χρησιμοποιείται ως εναλλακτικό καύσιμο σε μηχανές εσωτερικής καύσης. Υποθέτοντας ότι η βενζίνη είναι καθαρό υγρό οκτάνιο ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ) 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.

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:  $\Delta H_{\text{f}298} \text{HCl}(\text{g}) = -90 \text{ KJ/g-mole}$ ,  $\Delta H_{\text{f}298} \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = -240 \text{ KJ/g-mole}$ )