

ΑΡΧΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Παρουσίαση 8

Καθ. Μ. Ταξιάρχου

Εισαγωγή στα Ενεργειακά Ισοζύγια

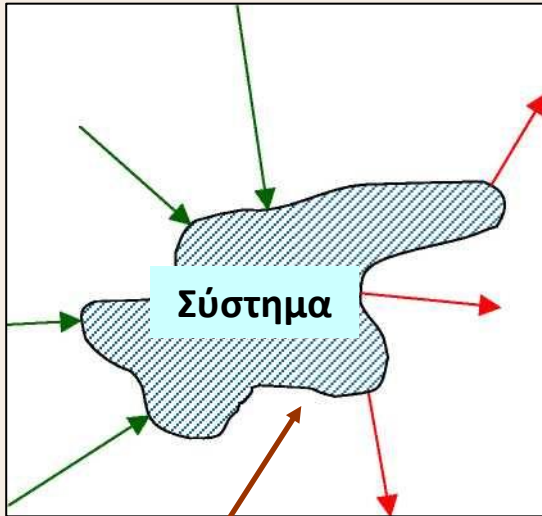
- Τι είναι σύστημα
- Τι είναι ιδιότητα ενός υλικού
- Τι είναι θερμοκρασία και τι θερμότητα
- Τι είναι εσωτερική ενέργεια και τι ενθαλπία
- Τι είναι ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο και τι υπό σταθερή πίεση
- Πώς υπολογίζεται η ειδική θερμότητα
- Πως υπολογίζεται η μεταβολή της ενθαλπίας χωρίς αλλαγή φάσης
- Πως υπολογίζεται η μεταβολή της ενθαλπίας με αλλαγή φάσης
- Θερμοτονισμός χημικών αντιδράσεων
- Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού
- Ενθαλπία καύσης
- Θερμοκρασία αντίδρασης

Εισαγωγή στα Ενεργειακά Ισοζύγια

Σε ποιες ερωτήσεις θα μπορώ να απαντήσω μετά από αυτή τη διάλεξη;

- Πόση ενέργεια χρειάζεται για να θερμάνω νερό από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος στους π.χ. 50°C ;
- Πόση ποσότητα άνθρακα ή πετρελαίου πρέπει να καεί για να παραχθεί αυτή η ενέργεια;
- Πόση ενέργεια εκλύεται από μια εξώθερμη αντίδραση;
- Πόση ενέργεια απορροφάται από μια ενδόθερμη αντίδραση;
- Θέλω να τήξω και να χυτεύσω ένα μέταλλο πόση ενέργεια θα καταναλώσω;

Σύστημα

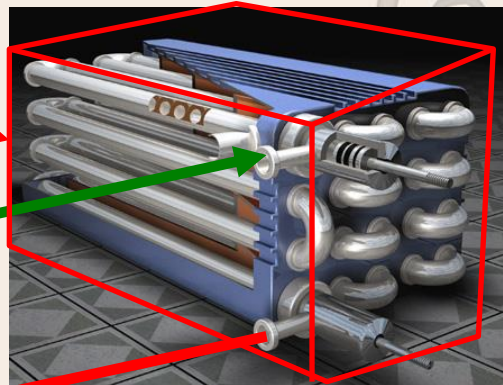


Σύστημα: Μια οποιαδήποτε, αυθαίρετα ορισμένη, μάζα υλικού ή συσκευή ή τμήμα συσκευής ή εργοστασίου στο οποίο διενεργούμε κάποιο ισοζύγιο.

Όρια του Συστήματος

Είσοδος

Έξοδος



Όρια του Συστήματος



Έξοδος

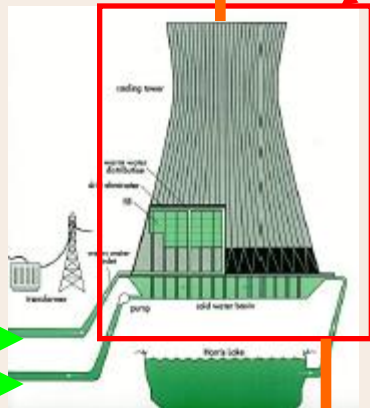
Σύστημα

Σύστημα: Μια οποιαδήποτε, αυθαίρετα ορισμένη, μάζα υλικού ή συσκευή ή τμήμα συσκευής ή εργοστασίου στο οποίο διενεργούμε κάποιο ισοζύγιο.



Όρια του Συστήματος

Έξοδος



Είσοδος

Έξοδος



Είσοδος

Έξοδος

Είδη Συστημάτων

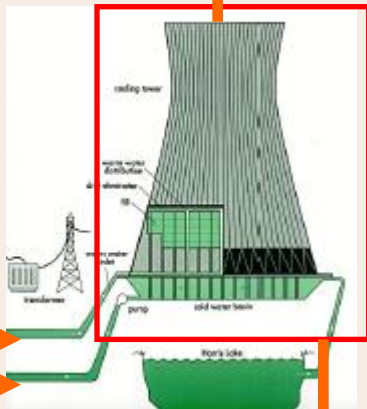
Ανοικτό Σύστημα: Υπάρχει είσοδος ή έξοδος (ροή) μάζας και ενέργειας από αυτό.



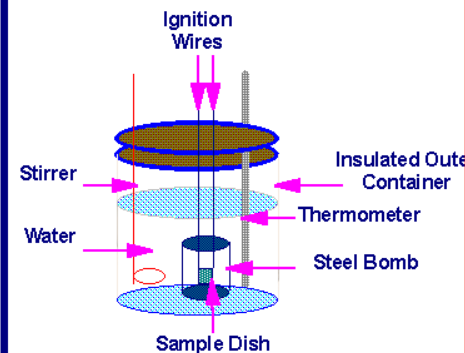
Απομονωμένο Σύστημα: Δεν υπάρχει ανταλλαγή μάζας και ενέργειας με το περιβάλλον.

Αδιαβατικό Σύστημα: Δεν υπάρχει ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον.

Κλειστό Σύστημα: Δεν υπάρχει είσοδος ή έξοδος μάζας από αυτό, μπορεί να υπάρχει περιορισμένη ανταλλαγή ενέργειας.



Bomb Calorimeter



Ιδιότητα

Ένα χαρακτηριστικό του υλικού που μπορεί να μετρηθεί ή να υπολογιστεί

Εκτατικές Ιδιότητες: Οι ιδιότητες που εξαρτώνται από την *έκταση* ή την *ποσότητα* του συστήματος.

Η τιμή της είναι το άθροισμα όλων των υποσυστημάτων που την αποτελούν π.χ. ο **όγκος** είναι το άθροισμα των επιμέρους όγκων το ίδιο και η **μάζα**.

Εντατικές Ιδιότητες: Οι ιδιότητες που είναι ανεξάρτητες από την έκταση ή την ποσότητα του συστήματος.

Η τιμή της δεν είναι προσθετική και δεν αλλάζει με την ποσότητα του υλικού στο σύστημα π.χ. **πίεση, θερμοκρασία, πυκνότητα.**

Εντατικές Ιδιότητες είναι επίσης όλες εκείνες που ορίζονται **ανά μονάδα μάζας ή όγκου**.

- Πυκνότητα ($\rho = M/V$): kg/m^3
- Θερμοχωρητικότητα: $cal/g.K$

Πίεση (P)

Πίεση

- $P = \text{Δύναμη} / \text{Επιφάνεια} = F/A$
- **Metric unit MKS:**
 - ✓ Bar (bar)
 - ✓ English unit: atmosphere (atm)
 - ✓ cgs: Pascal (Pa)
- **Μετατροπές**
 - $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} = 10^5 \text{ N m}^{-2}$
 - $= 10^5 \text{ Pa} = 10^2 \text{ kPa}$
 - $= 10^6 \text{ dyne cm}^{-2}$
 - $= 0.986 \text{ atm} = 14.504 \text{ psia} = 750 \text{ torr}$

1 torr = 1 mm Hg

1 atm = pressure exerted by the air at sea level

1 atm = 760 mm Hg

1 atm = 14.7 psia

1 psia = 1 poundal per square inch absolute



Θερμοκρασία (T)

Θερμοκρασία

- **Metric unit:**

- ✓ Kelvin (K)

- ✓ English unit: Rankine (R)

- **Μετατροπές**

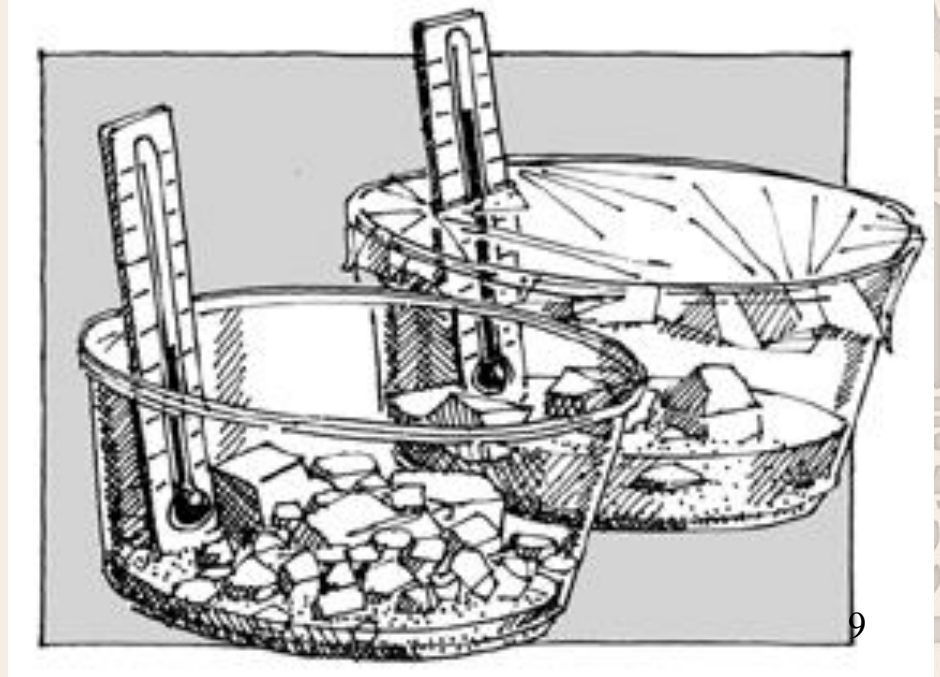
$$T (K) = t(^{\circ}C) + 273 = T(R)/1.8$$

$$T (R) = t(^{\circ}F) + 460$$

$$t(^{\circ}F) = 1.8 t(^{\circ}C) + 32$$

Αποτελεί μέτρο της ενέργειας (κυρίως κινητικής) των μορίων ενός συστήματος.

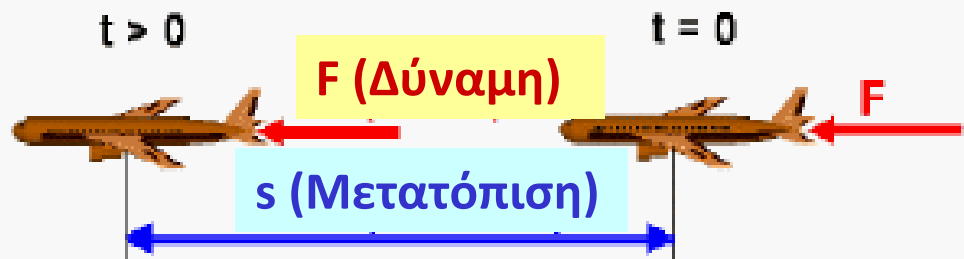
Είναι η ιδιότητα της κατάστασης θερμικής ισορροπίας, αφού η **θερμοκρασία αποτελεί μέτρο της ικανότητας ενός συστήματος να μεταφέρει ενέργεια** (με τη μορφή θερμότητας).



Έργο

Το έργο W , ορίζεται σαν **το γινόμενο της δύναμης που εφαρμόζεται σε ένα σώμα επί τη μετατόπιση του σημείου εφαρμογής της**, όταν η δύναμη έχει την ίδια φορά με το διάνυσμα της μετατόπισης του σώματος.

Αν τα διανύσματα της δύναμης και της μετατόπισης δεν έχουν την ίδια φορά τότε μόνο η συνιστώσα της δύναμης που δρα στην ίδια κατεύθυνση με τη μετατόπιση παράγει έργο.



$$W = \text{Δύναμη} \times \text{Μετατόπιση} = F \times s$$

Αντιπροσωπεύει μεταφορά ενέργειας μεταξύ συστήματος – περιβάλλοντος και δεν αποθηκεύεται

Ενέργεια

Ενέργεια: φυσική ποσότητα που αντιπροσωπεύει τη δυνατότητα παραγωγής έργου και την επίτευξη κάποιου αποτελέσματος ή μεταβολής της κατάστασης ενός συστήματος.

- **Metric unit MKS:**

- ✓ Joules (J)

- ✓ English unit: ft-lbf and BTU

- **Μετατροπές Μονάδων Ενέργειας**

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-2} = 1 \text{ N m}$$

$$= 0.239 \text{ cal}$$

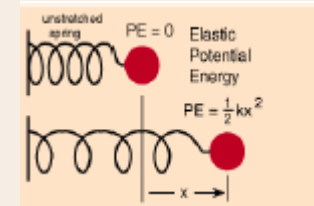
$$= 0.7376 \text{ ft-lbf}$$

$$= 9.478 \times 10^{-4} \text{ BTU}$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

Μορφές Ενέργειας

- Δυναμική ενέργεια (λόγω θέσης)
- Κινητική ενέργεια (λόγω κίνησης)
- **Θερμική ενέργεια**
- **Χημική ενέργεια** (λόγω χημικής αντίδρασης)
- Ηλεκτρική ενέργεια (λόγω ηλεκτρικού πεδίου)
- Ηλεκτρομαγνητική ενέργεια
- Πυρηνική ενέργεια



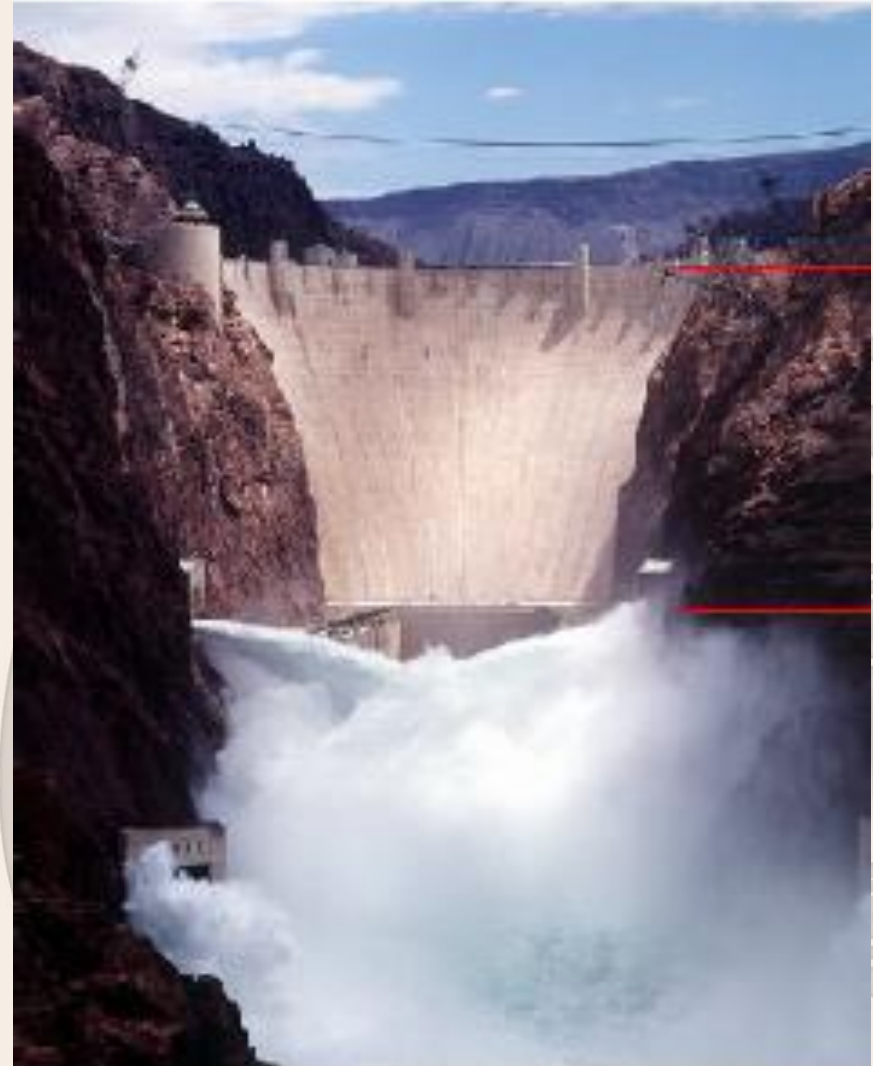
Μορφές Ενέργειας

Δυναμική ενέργεια

η ενέργεια που οφείλεται στη **θέση** του συστήματος σε ένα δυναμικό πεδίο (βαρυτικό, μαγνητικό κλπ.) (π.χ. βαρυτική, ελαστική, ηλεκτρομαγνητική).

Δυναμική ενέργεια σε ένα βαρυτικό πεδίο:

$$E_p = m g h$$



Μορφές Ενέργειας

Κινητική ενέργεια

η ενέργεια που κατέχει ένα σώμα που βρίσκεται σε κίνηση και οφείλεται στη μάζα και στην ταχύτητα του

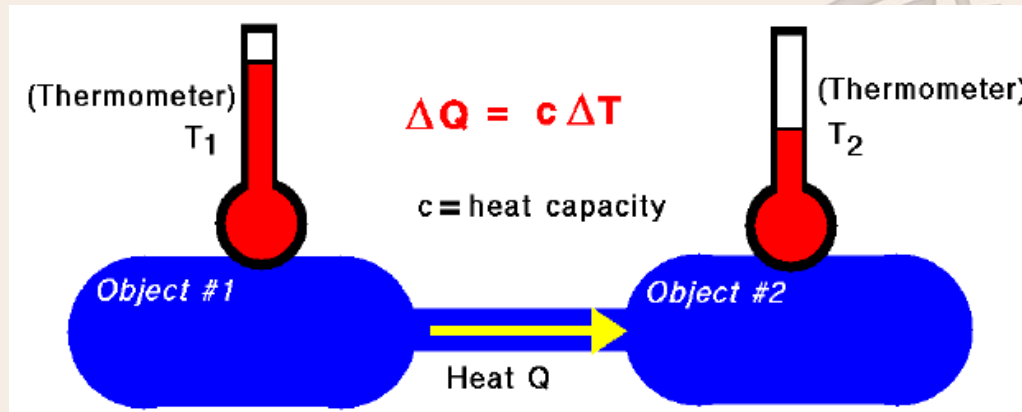
$$E_k = \frac{1}{2} m u^2$$



Η κινητική ενέργεια συνδέεται με τη **συνολική κίνηση του σώματος** και όχι με την κίνηση των μεμονωμένων μορίων του υλικού (εσωτερική ενέργεια)

Θερμότητα (Q)

Θερμότητα: Το ποσό ενέργειας που ανταλλάσσεται μεταξύ ενός σώματος και του περιβάλλοντος ή μεταξύ δύο σωμάτων και οφείλεται στη διαφορά θερμοκρασίας που υπάρχει μεταξύ σώματος και περιβάλλοντος.



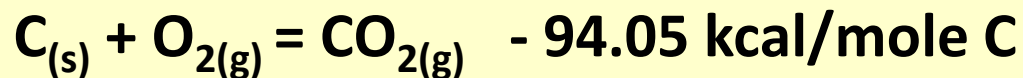
Η θερμότητα μεταφέρεται πάντα από το θερμότερο στο ψυχρότερο σώμα

$$Q = m c_p (T_{s_1} - T_{s_2})$$

Χημική Ενέργεια

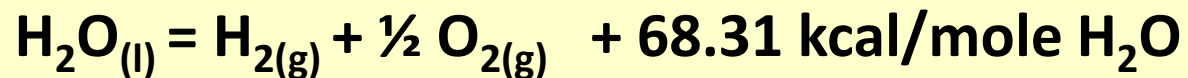
Είναι η ενέργεια που κατέχει η ύλη, οφείλεται στην **ατομική της δομή** και απελευθερώνεται με κατάλληλες **χημικές αντιδράσεις**.

Όταν η μεταβολή της κατάστασης των χημικών δεσμών σε ένα σύστημα οδηγεί στην **απελευθέρωση ενέργειας στο περιβάλλον** τότε η χημική αντίδραση η οποία συμβαίνει είναι μια **εξώθερμη** χημική αντίδραση.



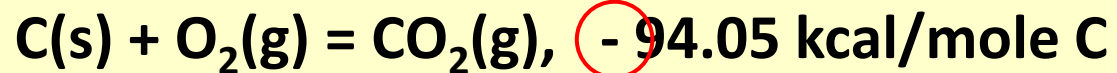
Χημική Ενέργεια

Αντίστοιχα, όταν για την μεταβολή της κατάστασης των χημικών δεσμών σε ένα σύστημα απαιτείται η **πρόσληψη ενέργειας από το περιβάλλον** τότε η χημική αντίδραση η οποία συμβαίνει είναι μια **ενδόθερμη** χημική αντίδραση.

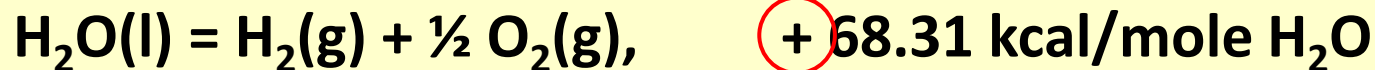


Χημική Ενέργεια

Εξώθερμη Αντίδραση



Ενδόθερμη Αντίδραση



Εσωτερική Ενέργεια

Η **Εσωτερική ενέργεια** είναι μια μακροσκοπική έννοια που περιλαμβάνει την ενέργεια την οποία κατέχει μια ποσότητα ύλης και που οφείλεται στη μεταφορική, κινητική, περιστροφική και δυναμική **κατάσταση των μορίων και ατόμων** της.

Το άθροισμα της **θερμικής** και της **χημικής ενέργειας** ενός συστήματος συνιστά την **εσωτερική ενέργεια** του συστήματος.

Το μέγεθος της εσωτερικής ενέργειας δεν μετριέται απευθείας, αλλά υπολογίζεται μέσω άλλων μετρήσιμων ιδιοτήτων, όπως η θερμοκρασία, η πίεση κλπ.

Εσωτερική Ενέργεια

Η εσωτερική ενέργεια ενός υλικού είναι μια **εκτατική** ιδιότητα και αντιπροσωπεύει το **άθροισμα της ενέργειας** που κατέχει ένα υλικό λόγω:

- της θερμοκρασίας του (αισθητή θερμότητα),
- της φάσης στην οποία βρίσκεται (λανθάνουσα θερμότητα μεταβολής φάσης) και
- των χημικών δεσμών του (χημική ενέργεια)

Εσωτερική Ενέργεια

Η εσωτερική ενέργεια είναι επίσης μια **καταστατική μεταβλητή**.

Δηλαδή, η τιμή της είναι συνάρτηση μακροσκοπικών μεταβλητών του συστήματος όπως **η πίεση, ο όγκος, η θερμοκρασία και η σύσταση του συστήματος** και μπορεί να υπολογιστεί από αυτές.

Η εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος **δεν εξαρτάται από τη διαδρομή που ακολούθησε το σύστημα για να φθάσει στην κατάσταση την οποία βρίσκεται αλλά μόνο από την κατάσταση που βρίσκεται το σύστημα τη στιγμή που το μελετάμε.**

Εσωτερική ενέργεια

Η εσωτερική ενέργεια σαν **καταστατική** μεταβλητή είναι τέλειο διαφορικό και στην ισορροπία για ένα **μονοφασικό καθαρό συστατικό** εκφράζεται συναρτήσει των θερμοδυναμικών μεταβλητών:

$$P, V, T: f(P, V, T) = 0$$

Επομένως, **μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει μόνο της θερμοκρασίας και του όγκου του συστήματος.**

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

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

Εσωτερική ενέργεια

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

Ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο
και συμβολίζεται ως c_v

Αμελητέα μεταβολή, μπορεί να
παραλειφθεί

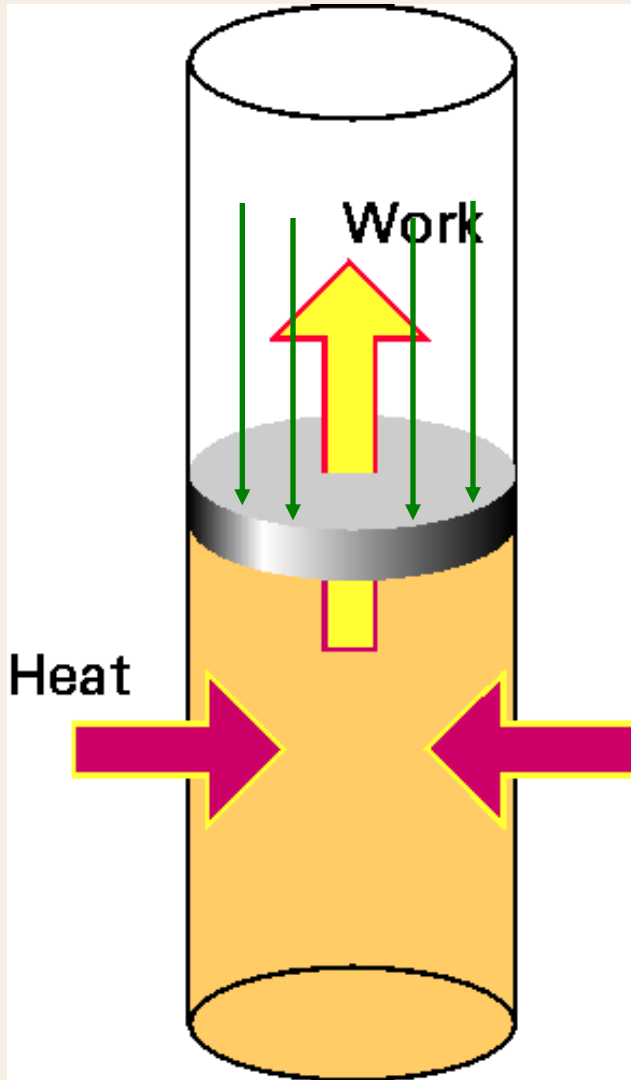
$$U_2 - U_1 = \int_{U_1}^{U_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$$

Ποσότητα της θερμότητας που απαιτείται για την
ανύψωση της θερμοκρασίας ενός σώματος μάζας
ίσης με 1 kg κατά ένα βαθμό όταν η διεργασία
πραγματοποιείται σε σύστημα **σταθερού όγκου**.

Εσωτερική ενέργεια

Η θερμότητα μπορεί κατά ένα μέρος να μετατραπεί σε έργο. Ένα μέρος όμως της θερμότητας δεν μετατρέπεται σε ωφέλιμο έργο, αλλά παραμένει εντός του συστήματος αυξάνοντας την ενέργειά του. Η ενέργεια αυτή που παραμένει εντός του συστήματος, αποθηκεύεται σε αυτό, και ονομάζεται εσωτερική ενέργεια.

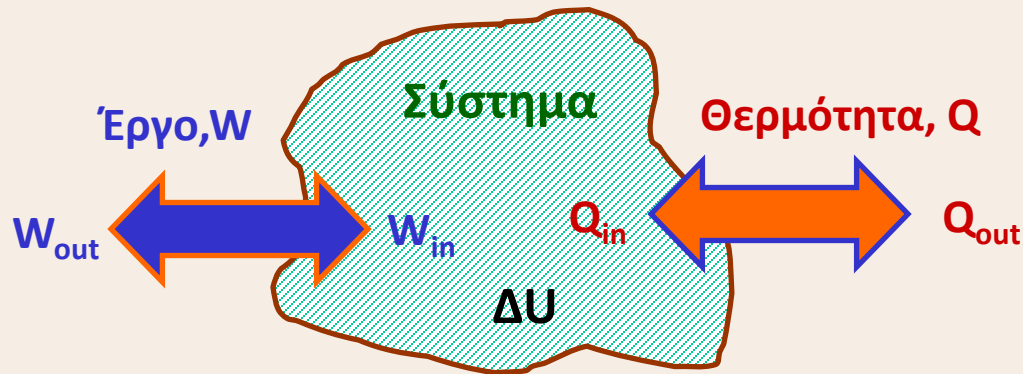
Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος



Ο πρώτος Θερμοδυναμικός Νόμος είναι μια μορφή διατύπωσης της αρχής της διατήρησης της ενέργειας η οποία ουσιαστικά συνδέει: το **έργο** που παράγεται σε ένα σύστημα με τη **θερμότητα** που προσφέρεται ή απάγεται από αυτό και με τη **μεταβολή** της **εσωτερικής του ενέργειας**.

$$Q = \Delta U + W$$

Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος



$$Q = \Delta U + W$$

Πρόσημα

Q: η θερμότητα που προσδίδεται σε ένα σύστημα είναι θετική.

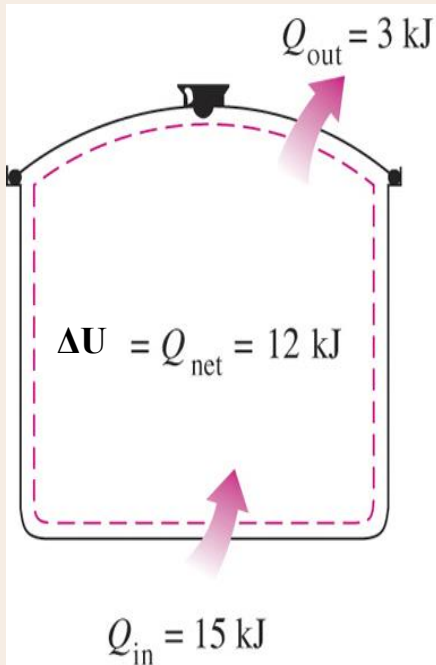
W: το έργο που προσδίδεται σε ένα σύστημα είναι αρνητικό.

$$(Q_{in} - Q_{out}) = \Delta U + (W_{out} - W_{in})$$

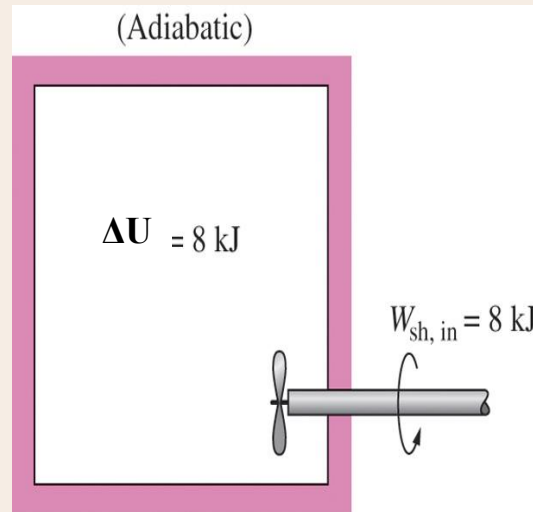
$$\text{αν } W = 0 \text{ τότε } \Delta U = Q$$

$$\text{αν } Q = 0 \text{ τότε } \Delta U = -W$$

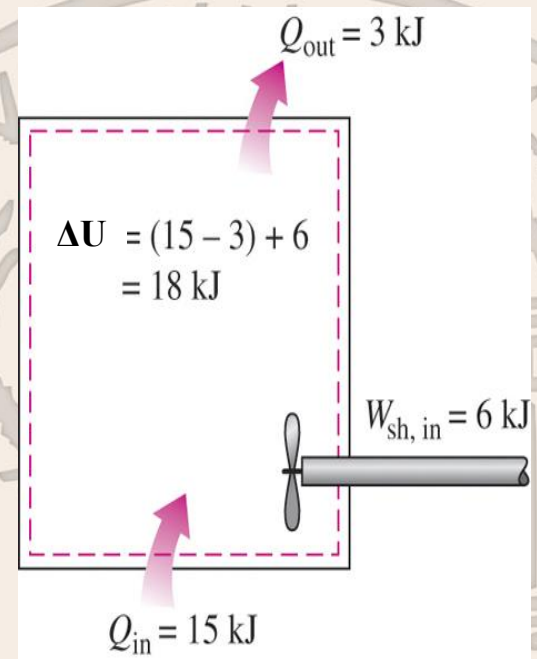
Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος



αν $W = 0$ τότε $\Delta U = Q$

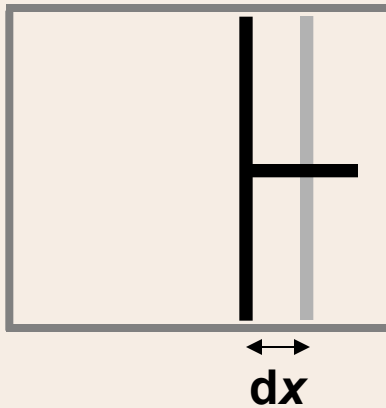


αν $Q = 0$ τότε $\Delta U = -W$



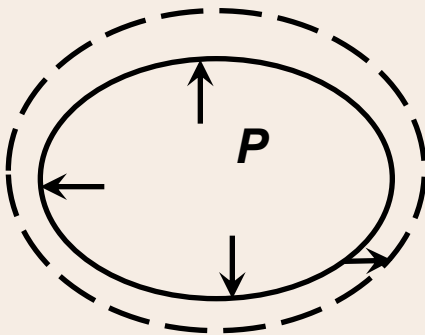
$$(Q_{in} - Q_{out}) = \Delta U + (W_{out} - W_{in})$$

Έργο με την επίδραση εξωτερικής δύναμης



Το έργο που παράγεται από μια εξωτερική δύναμη σε ένα αέριο που είναι κλεισμένο σε ένα δοχείο με ένα έμβολο είναι:

$$dW = (PA) dx = P (Adx) = - PdV$$



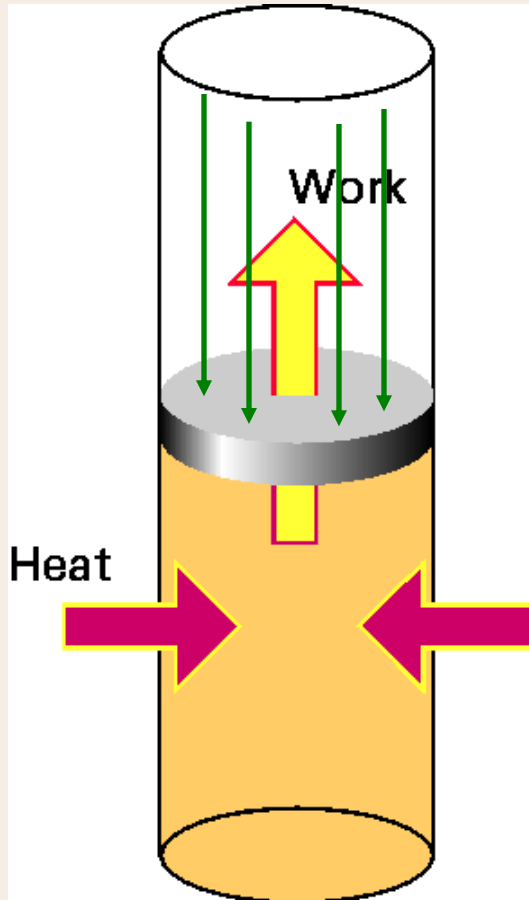
$dW = PdV$ ισχύει για κάθε σχήματος σύστημα

Πρόσημο: Αν ο όγκος αυξάνεται, το έργο (μείωση εσωτερικής ενέργειας) είναι **θετικό**.

Αν ο όγκος μειώνεται (αύξηση εσωτερικής ενέργειας), το έργο είναι **αρνητικό**.

$$W_{1-2} = \int_{V_1}^{V_2} P(T, V) dV$$

Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος



$$P = \text{σταθερό}$$

$$Q = \Delta U + W$$

$$W = P dV$$

$$Q = \Delta U + P dV$$

Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος

Ο όρος W που περιέχεται στην εξίσωση $Q = \Delta U + W$ δεν περιέχει μόνο το έργο που οφείλεται σε μεταβολή πίεσης και όγκου αλλά και στη μεταβολή της κινητικής (K) και δυναμικής ενέργειας (P) του συστήματος.

$$Q = \Delta U + W(P,V) + \Delta(K) + \Delta(P)$$

Καταστατική εξίσωση

Καταστατική εξίσωση: η εξίσωση που συνδέει την κατάσταση ενός σώματος με την πίεση (P), τον όγκο (V) και τη θερμοκρασία (T).

Γενικά ισχύει ότι: $f(P, V, T) = 0$

Η πίεση (P), ο όγκος (V) και η θερμοκρασία (T) ονομάζονται **καταστατικές ιδιότητες**. Αν είναι γνωστή η μία μπορούν να προσδιοριστούν οι υπόλοιπες.

$$P = P(V, T)$$

$$V = V(P, T)$$

$$T = T(P, V)$$

Καταστατική εξίσωση τελείων αερίων

Καταστατική εξίσωση: η εξίσωση που συνδέει την κατάσταση ενός σώματος με την πίεση (P), τον όγκο (V) και τη θερμοκρασία (T).

$$P V = n R T$$

Η πίεση (P), ο όγκος (V) και η θερμοκρασία (T), η αριθμός moles, R παγκόσμια σταθερά αερίων

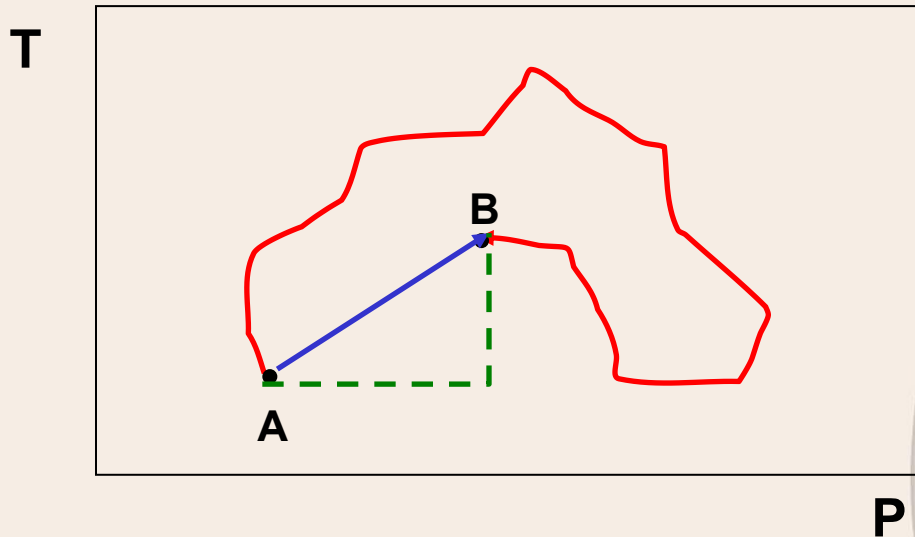
$$R = 1.987 \text{ cal / mol K} = 8.314 \text{ J / mol K}$$

$$P V = n R T = M / M_B R T$$

$$P V / T = M R / M_B$$

Καταστατική εξίσωση

Οι **μεταβλητές** που εξαρτώνται μόνο από την κατάσταση του συστήματος και όχι από τη διαδρομή που ακολουθείται για να μεταβεί το σύστημα από μία κατάσταση σε μία άλλη ονομάζονται **σημειακές συναρτήσεις** ή **καταστατικές μεταβλητές**.



$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$$U_{1-2} = \int dU$$

$$H_{1-2} = \int dH$$

Η εσωτερική ενέργεια και η ενθαλπία είναι **καταστατικές μεταβλητές**, ενώ η **θερμότητα και το έργο δεν είναι**, γιατί εξαρτώνται από τη διαδρομή που κάθε φορά θα ακολουθηθεί

Ενθαλπία (H)

Η **ενθαλπία (H)** ενός συστήματος ορίζεται ως το άθροισμα της **εσωτερικής ενέργειας** του συστήματος συν το γινόμενο της **πίεσης** που εξασκείται σε ένα σύστημα από το περιβάλλον του επί τον **όγκο** του.

$$H = U + PV$$

Το γινόμενο **PV** αντιπροσωπεύει την ενέργεια η οποία είναι **αποθηκευμένη σε ένα σύστημα** και η οποία οφείλεται στην εντατική κατάσταση του συστήματος.

Ενθαλπία (H)

$$Q = \Delta U + P dV$$

Εφαρμόζοντας τον 1^ο θερμοδυναμικό νόμο, η μεταβολή της ενθαλπίας **υπό σταθερή πίεση** σε ένα σύστημα είναι ίση με τη μεταβολή της θερμότητας

$$\Delta H = \Delta Q$$

$$dH = dU + PdV + VdP \quad \text{αλλά} \quad dP = 0$$

$$dH = dU + PdV = dQ$$

Q

Ενθαλπία $H = U + PV$

$$dH = \left[\left(\frac{dH}{dT} \right) dT + \left(\frac{dH}{dP} \right) dP \right]$$

Ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση και συμβολίζεται ως c_p

Αμελητέα μεταβολή μπορεί να παραλειφθεί

$$\Delta H_1^2 = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$$

ποσότητα της θερμότητας που απαιτείται για την ανύψωση της θερμοκρασίας ενός σώματος μάζας ίσης με 1 kg κατά ένα βαθμό όταν η διεργασία πραγματοποιείται σε σύστημα **σταθερής πίεσης**.

Ενθαλπία (H)

Επειδή η **ενθαλπία** **δεν έχει απόλυτη τιμή** αλλά μπορούν να υπολογιστούν μόνο μεταβολές της, για τις ανάγκες των υπολογισμών επιλέγονται συνήθως κάποιες **συνθήκες αναφοράς** με βάση τις οποίες υπολογίζονται οι μεταβολές της ενθαλπίας.

$$\Delta H_{T_1}^{T_2} = \Delta H_{T_{Ref}}^{T_1} - \Delta H_{T_{Ref}}^{T_2} = (H_{T_1} - H_{T_{Ref}}) - (H_{T_2} - H_{T_{Ref}}) = H_{T_2} - H_{T_1}$$

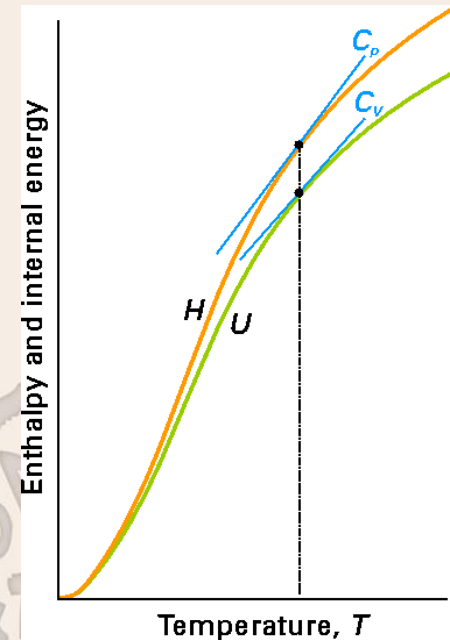
Ενθαλπία (H)

Η ενθαλπία ενός ρεύματος που αποτελείται από περισσότερα του ενός συστατικά είναι ίση με το άθροισμα των ενθαλπιών των επιμέρους συστατικών του.

$$H_t = \sum_i m_i \hat{H}_j$$

Ειδική Θερμότητα (c_v και c_p)

Η **ειδική θερμότητα (c)** είναι το ποσό της απαιτούμενης ενέργειας που πρέπει να προσλάβει μία ουσία για να αυξήσει τη θερμοκρασία της κατά 1 βαθμό.



$$C = \frac{Q}{dT} = \frac{dU + PdV}{dT}$$

$V = \text{const}$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

ειδική θερμότητα
σε σταθερό όγκο

$P = \text{const}$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

ειδική θερμότητα
σε σταθερή πίεση

Ειδική Θερμότητα υπό σταθερή πίεση (c_p)

Οι περισσότερες διεργασίες που μας ενδιαφέρουν πραγματοποιούνται **υπό σταθερή πίεση** και συνήθως σε πίεση **1 atm**. Σε αυτές τις περιπτώσεις **η ειδική θερμότητα σε σταθερή πίεση** χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της μεταβολής της ενθαλπίας ενός συστατικού.

$$\Delta H_{T_1}^{T_2}(C_i) = \int_{T_1}^{T_2} c_p(C_i) dT$$

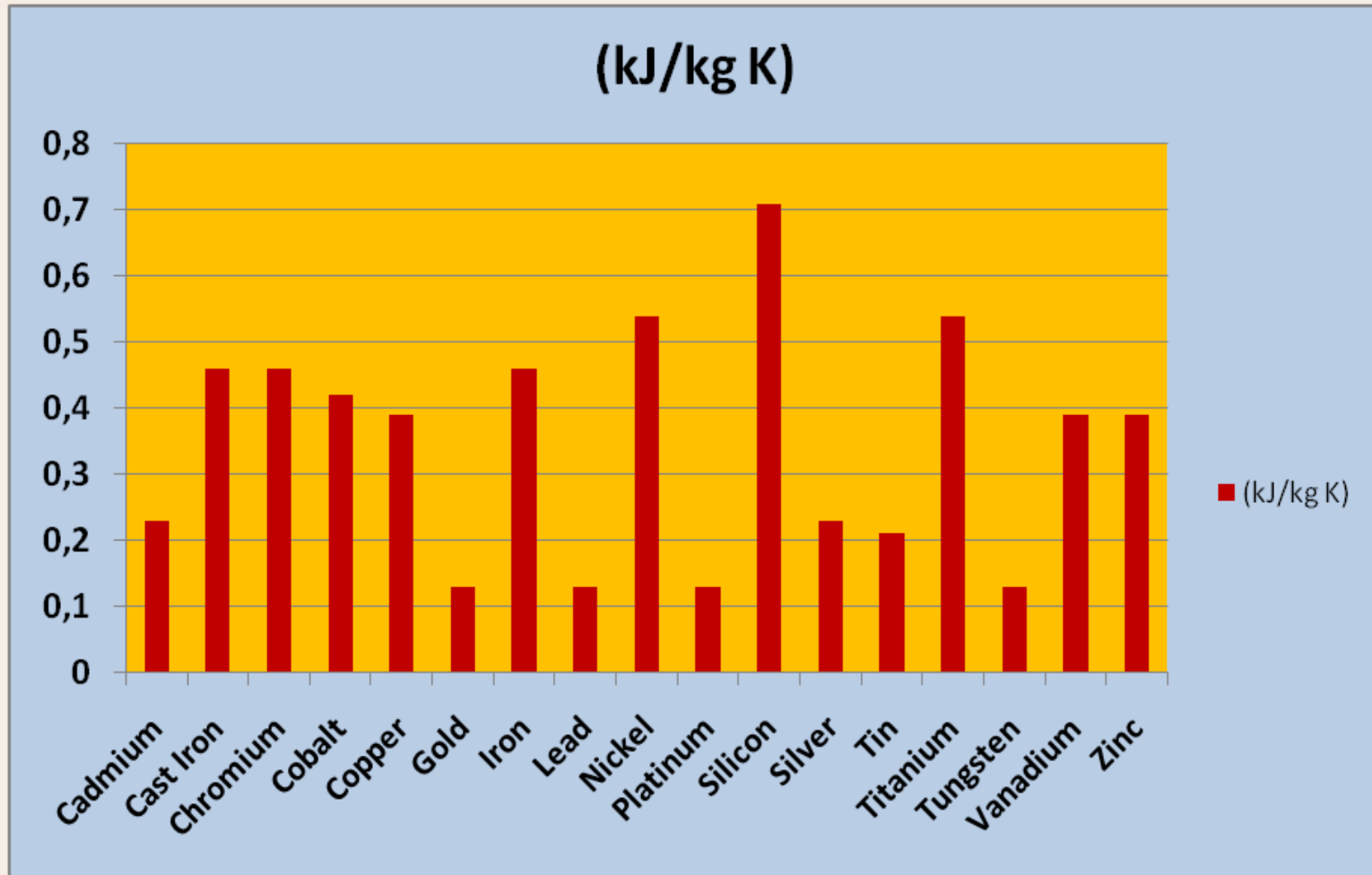
Ειδική Θερμότητα (c_p)

Η θερμοκρασία μπορεί να είναι εκφρασμένη σε βαθμούς Κελσίου ($^{\circ}\text{C}$) ή βαθμούς Κέλβιν (K). Οι μονάδες της ειδικής θερμότητας μπορεί να είναι:

$\frac{\text{cal}}{\text{mole}\cdot\text{C}}$	$\frac{\text{cal}}{\text{g}\cdot\text{C}}$	$\frac{\text{J}}{\text{mole}\cdot\text{C}}$	$\frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{C}}$
$\frac{\text{kcal}}{\text{kmol}\cdot\text{C}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{kg}\cdot\text{C}}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}\cdot\text{C}}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{C}}$
$\frac{\text{cal}}{\text{mole}\cdot\text{K}}$	$\frac{\text{cal}}{\text{g}\cdot\text{K}}$	$\frac{\text{J}}{\text{mole}\cdot\text{K}}$	$\frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$
$\frac{\text{kcal}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$

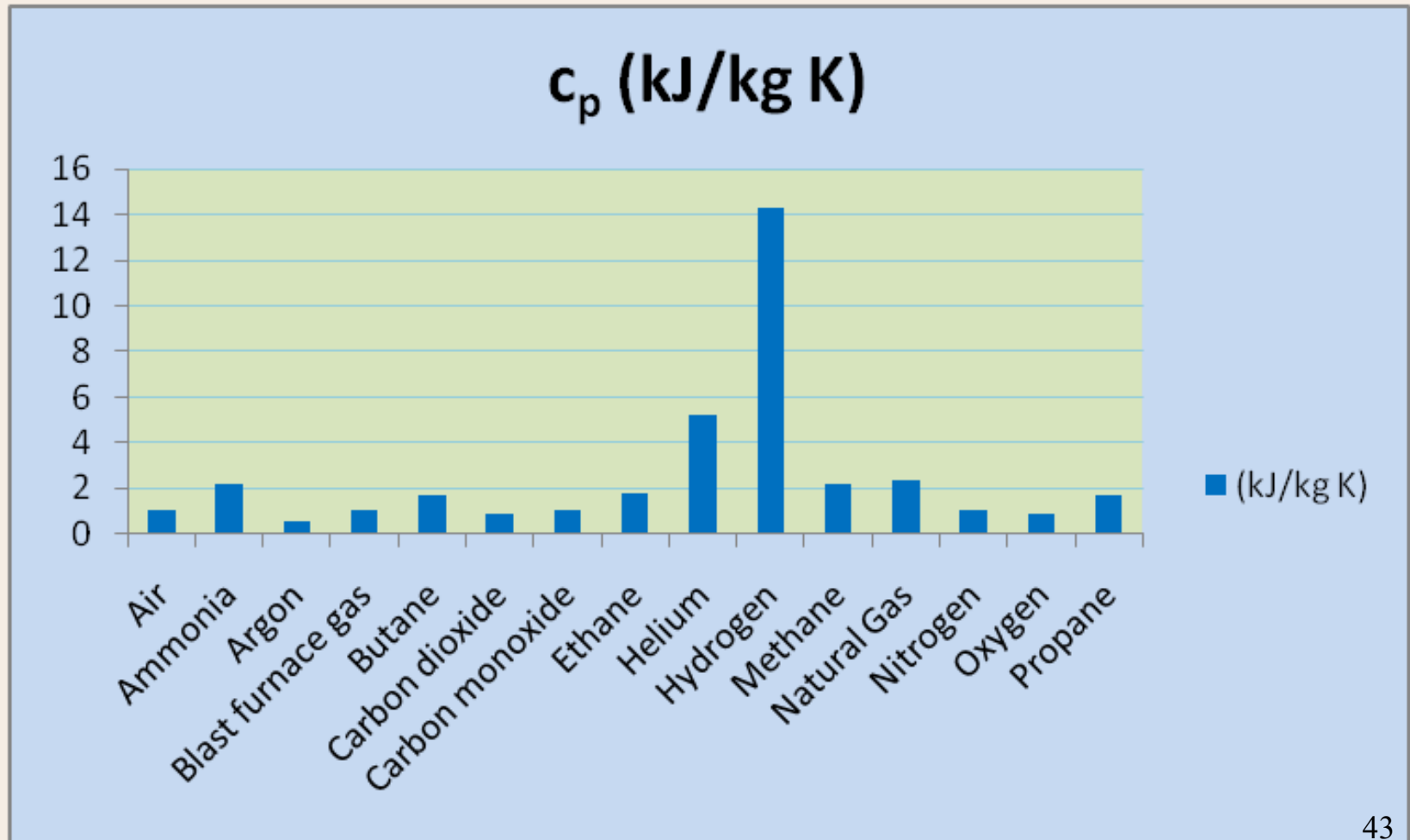
Ειδική Θερμότητα (c_p) μετάλλων (20°C)

$$Cp_{H_2O} = 1.00 \text{ kcal} / \text{kg.K} = 4.18 \text{ kJ} / \text{kg.K}$$



Ειδική Θερμότητα (c_p) Αερίων 20 °C

$$Cp_{H_2O} = 1.00 \text{ kcal} / \text{kg.K} = 4.18 \text{ kJ} / \text{kg.K}$$



Ειδική Θερμότητα (c_p)

Η ειδική θερμότητα του νερού (c_p) στους 25 °C είναι 1 cal / g °C

Πόση είναι η ειδική θερμότητα του νερού (c_p) στους 25 °C σε **cal / g K**

$$1 \text{ cal / g } ^\circ\text{C} = 1 \text{ cal / g K}$$

Πόση είναι η ειδική θερμότητα του νερού (c_p) στους 25 °C σε **cal / mol K**

$$\begin{aligned} 1 \text{ cal / g K} &= 1 \text{ cal / g K} \times 18 \text{ g/mol} \\ 1 \text{ cal / g K} &= 18 \text{ cal / mol K} \end{aligned}$$

Πόση είναι η ειδική θερμότητα του νερού (c_p) στους 25 °C σε **J / g °C**

$$\begin{aligned} 1 \text{ cal / g } ^\circ\text{C} &= 1 \text{ cal} \times 4.184 \text{ J/cal} / \text{g } ^\circ\text{C} \\ 1 \text{ cal / g } ^\circ\text{C} &= 4.184 \text{ J / g } ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Πόση είναι η ειδική θερμότητα του νερού (c_p) στους 25 °C σε **J / mol K**

$$\begin{aligned} 1 \text{ cal / g K} &= 1 \text{ cal} \times 4.184 \text{ J/cal} / \text{g K} \\ 1 \text{ cal / g K} &= 4.184 \text{ J / g K} \end{aligned}$$

Ειδική Θερμότητα (c_p) 20 °C

Θέλουμε να θερμάνουμε την ίδια ποσότητα από τα παρακάτω υλικά από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος στους 100 °C. Ποιο υλικό πιστεύεται ότι απαιτεί την περισσότερη ενέργεια για την θέρμανσή του;

$$\text{H}_2\text{O} : c_p = 4.184 \text{ kJ/kg K}$$

$$\text{Fe} : c_p = 0.460 \text{ kJ/kg K}$$

$$\text{H}_2 : c_p = 14.320 \text{ kJ/kg K}$$

Ενέργεια που απαιτείται για τη θέρμανση των υλικών

$$\Delta H_1^2 = \Delta Q_1^2 = Q_2 - Q_1 = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \quad \text{εφόσον } P = ct$$

Για να υπολογιστεί το ολοκλήρωμα πρέπει να είναι γνωστή η συνάρτηση που υπολογίζει την ειδική θερμότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας

Η ειδική θερμότητα μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία

Ειδική Θερμότητα (c_p)

Η **ειδική θερμότητα** μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία. Συνήθως εκφράζεται συναρτήσει της θερμοκρασίας με τη μορφή ενός πολυωνύμου, όπως τα ακόλουθα:

$$c_p = a + bT$$

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

$$c_p = a + bT + cT^{-2}$$

Οι συντελεστές a , b , c προσδιορίζονται από αντίστοιχους πίνακες

Επειδή η πλειονότητα των συστημάτων που μας ενδιαφέρουν είναι σε συνθήκες σταθερής πίεσης θα ασχοληθούμε με την ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση c_p .

Υπολογισμός της Ενθαλπίας χωρίς μεταβολή φάσης

$$\Delta H_1^2 = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

$$c_p = a + bT$$

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

$$c_p = a + bT + cT^{-2}$$

Ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση

$$c_p(T) := a + b \cdot T$$

$$\Delta H_1^2 = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2)$$

Υπολογισμός της Ενθαλπίας χωρίς μεταβολή φάσης

$$\Delta H_1^2 = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

$$c_p = a + bT$$

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

$$c_p = a + bT + cT^{-2}$$

$$c_p(T) := a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3$$

$$\Delta H_1^2 = \int_{T_1}^{T_2} a (T_2 - T_1) + b \frac{1}{2} (T_2^2 - T_1^2) + c \frac{1}{3} (T_2^3 - T_1^3) + d \frac{1}{4} (T_2^4 - T_1^4)$$

$$c_p(T) := a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$$

$$\Delta H_1^2 = \int_{T_1}^{T_2} a (T_2 - T_1) + b \frac{1}{2} (T_2^2 - T_1^2) - c \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Υπολογισμός της Ενθαλπίας χωρίς μεταβολή φάσης

$$\Delta H_1^2 = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

$$c_p = a + bT$$

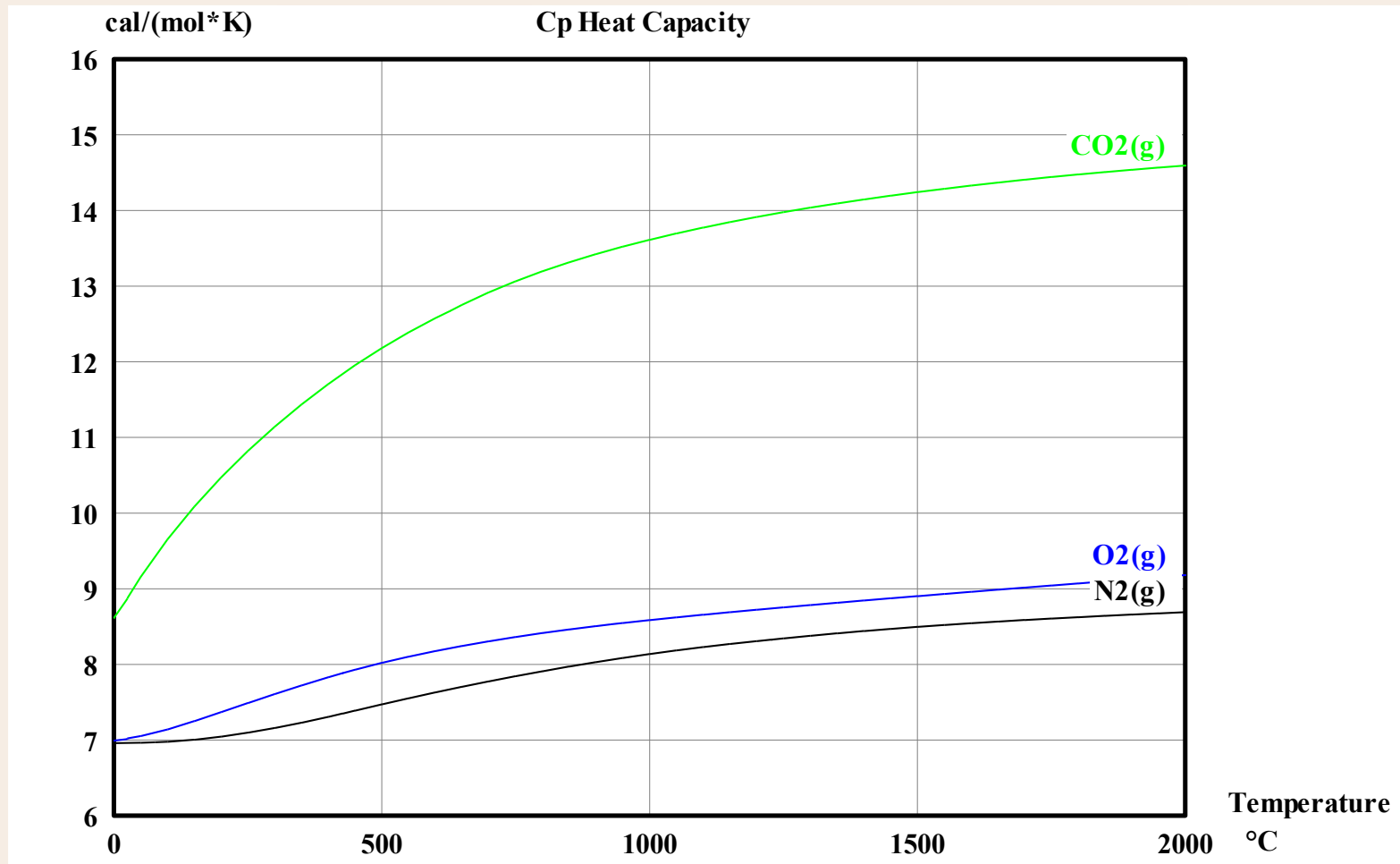
$$c_p = a + bT + cT^2$$

$$c_p = a + bT + cT^{-2}$$

$$c_p(T) := \mathbf{a} + b \cdot T + c \cdot T^{-2} + d \cdot T^2$$

$$\Delta H_1^2 = \int_{T_1}^{T_2} \alpha (T_2 - T_1) + \mathbf{b} \frac{1}{2} (T_2^2 - T_1^2) - \mathbf{c} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \mathbf{d} \frac{1}{3} (T_2^3 - T_1^3)$$

Ενέργεια που απαιτείται για τη θέρμανση των υλικών



Η ειδική θερμότητα μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία

Ειδική Θερμότητα Αλουμινίου

Η ειδική θερμότητα του αλουμινίου μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία σύμφωνα με την εξίσωση

$$c_p(T) := a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} + d \cdot T^2$$

Οι συντελεστές a , b , c , d δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Al Melting Point 933 K					
a	$b \times 10^5$	$c \times 10^{-5}$	$d \times 10^6$	T_1	T_2
				K	K
7,881	-4,942	-0,989	5,677	298,15	933,45
7,588	0	0	0	933,45	2790

Το σημείο τήξης του Al είναι 933.45 K.

Σχεδιάστε τη μεταβολή της ειδικής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Ειδική Θερμότητα Αλουμινίου

Η ειδική θερμότητα του Al από 298 K μέχρι 933 K δίνεται από την εξίσωση:

$$c_p(T) = a + bT + cT^{-2} + dT^2$$

$$a = 7.881$$

$$b \times 10^3 = -4.942 \rightarrow b = -4.942 \times 10^{-3}$$

$$c \times 10^{-5} = -0.989 \rightarrow c = -0.989 \times 10^5$$

$$d \times 10^6 = 5.667 \rightarrow d = 5.667 \times 10^{-6}$$

Al Melting Point 933 K					
a	b x 10 ³	c x 10 ⁻⁵	d x 10 ⁶	T ₁	T ₂
				K	K
7,881	-4,942	-0,989	5,677	298,15	933,45
7,588	0	0	0	933,45	2790

$$298 \text{ K} < T < 933 \text{ K}$$

$$c_p(T) = 7.881 + (-4.942) \times 10^{-3} T + (-0.989) \times 10^5 T^{-2} + 5.667 \times 10^{-6} T^2$$

Ειδική Θερμότητα Αλουμινίου

Η ειδική θερμότητα του Al από 933 K μέχρι 2790 K δίνεται από την εξίσωση:

$$c_p (T) = a + bT + cT^{-2} + dT^2$$

Al Melting Point 933 K					
a	b x 10 ³	c x 10 ⁻⁵	d x 10 ⁶	T ₁	T ₂
				K	K
7,881	-4,942	-0,989	5,677	298,15	933,45
7,588	0	0	0	933,45	2790

$$933 \text{ K} < T < 2790 \text{ K}$$

$$c_p (T) = 7.588$$

Ειδική Θερμότητα Αλουμινίου

Από τα δεδομένα προκύπτει ότι:

$$298 \text{ K} < T < 933 \text{ K}$$

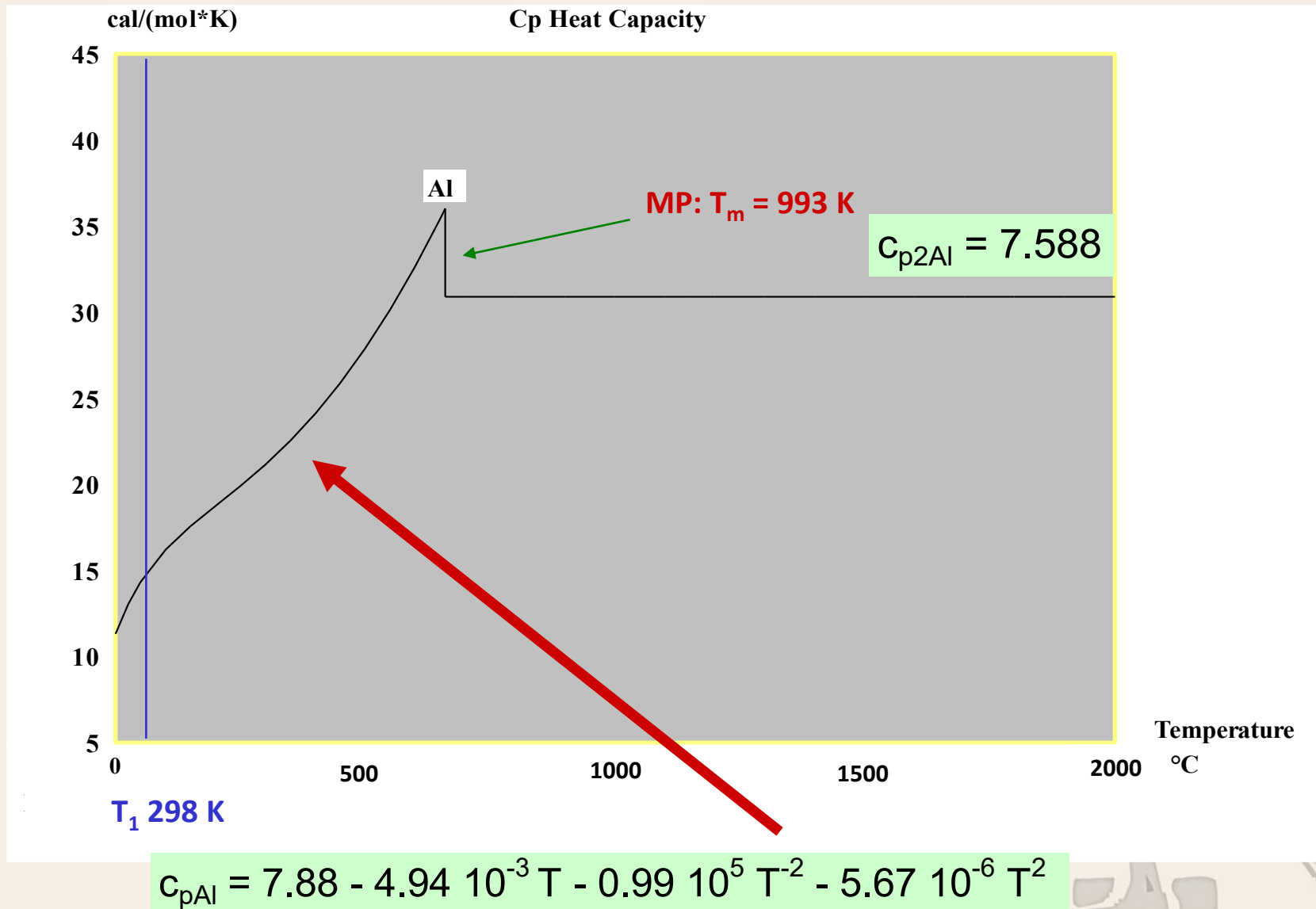
$$C_{p_{Al}}(T) = 7.881 - 4.942 \times 10^{-3} T - 0.989 \times 10^{-5} T^{-2} + 5.667 \times 10^{-6} T^{-6}$$

$$933 \text{ K} < T < 2790 \text{ K}$$

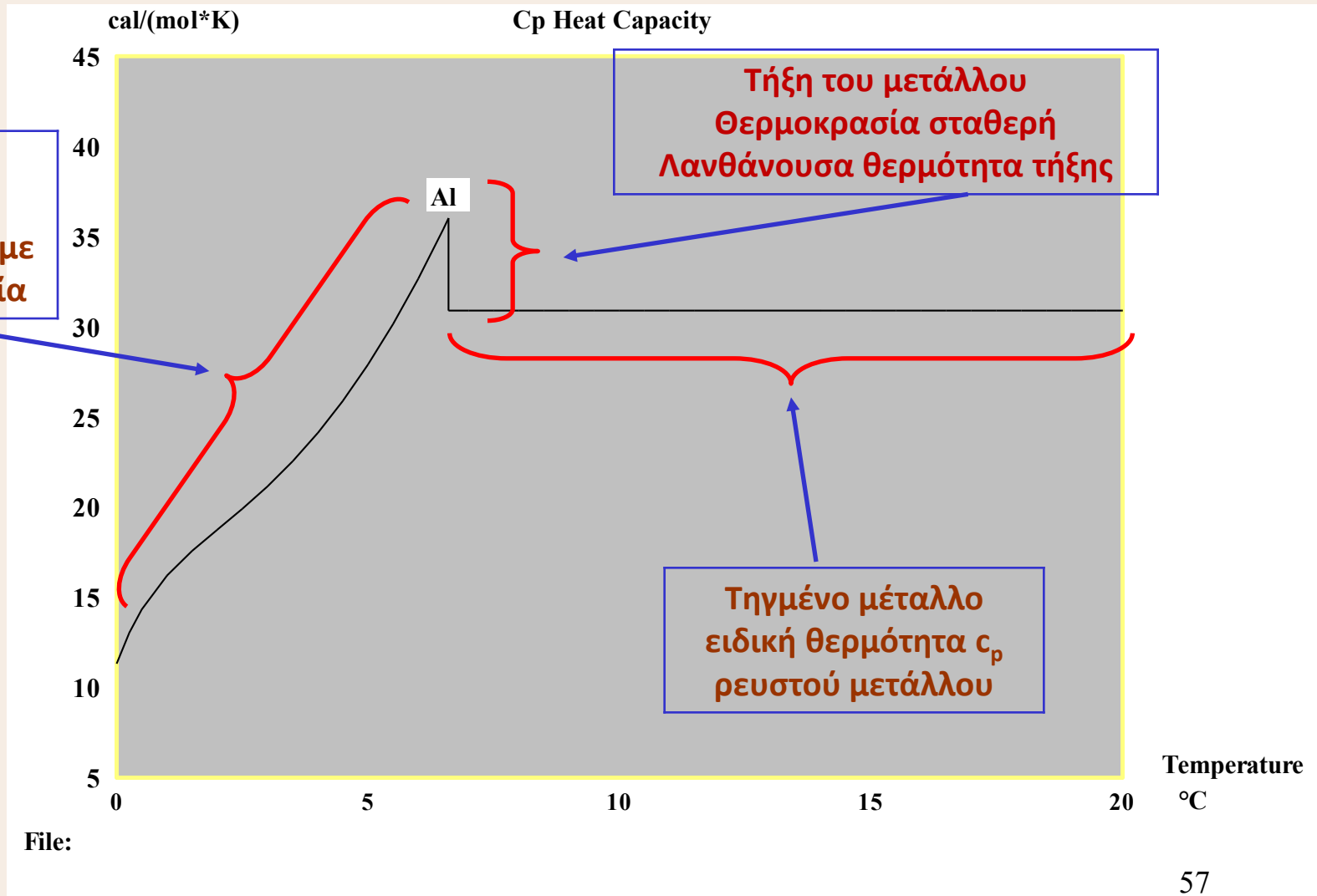
$$C_{p_{Al}}(T) = 7.588$$

Επομένως η γραφική παράσταση είναι:

Ειδική Θερμότητα Αλουμινίου



Ειδική Θερμότητα Αλουμινίου



Ειδική Θερμότητα και αλλαγές φάσης

Η ειδική θερμότητα μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία. Στο απόλυτο μηδέν η ειδική θερμότητα είναι πάντα μηδέν, καθώς η θερμοκρασία αυξάνει η ειδική θερμότητα αυξάνεται μέχρι ένα ορισμένο σημείο στο οποίο συμβαίνει **αλλαγή φάσης**.

Αλλαγές φάσεων μπορούν να συμβούν μεταξύ δύο στερεών καταστάσεων (**αλλοτροπική μεταβολή**), μεταξύ στερεάς και υγρής κατάστασης (**τήξη**), μεταξύ υγρής και αέριας κατάστασης ή και στερεάς και αέριας κατάστασης (**εξαέρωση**).

Τι θερμοκρασία έχει
ο τηγμένος σίδηρος;

Σημείο Τήξης Σιδήρου
 $T = 1538\text{ }^{\circ}\text{C}$



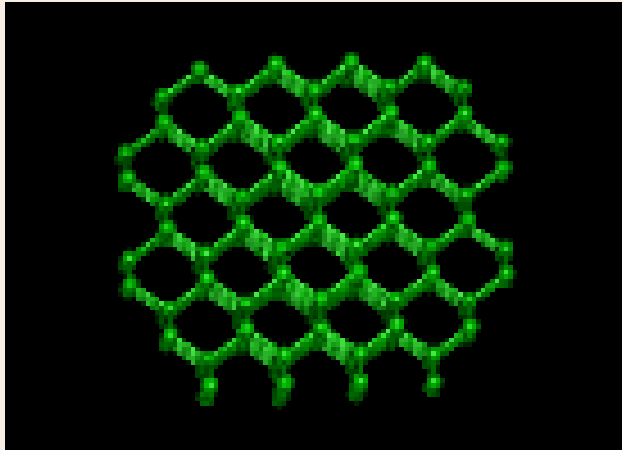
Ειδική Θερμότητα (c_v και c_p)

Κατά τη διάρκεια **αλλαγής φάσης** η **θερμοκρασία του σώματος παραμένει πάντα σταθερή** και η ενέργεια που καταναλώνεται για να συμβεί η αλλαγή φάσης ονομάζεται **λανθάνουσα θερμότητα**.

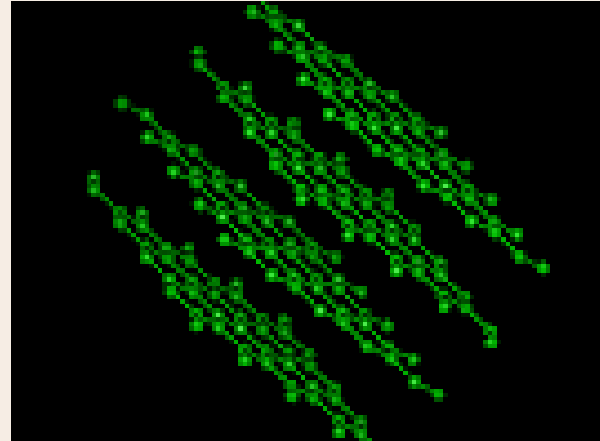
Η ειδική θερμότητα είναι συνεχής συνάρτηση μόνο στις περιοχές θερμοκρασίας που βρίσκονται μεταξύ αλλαγών φάσεων.

Γι' αυτό το λόγο για να προσδιορίσουμε την εξίσωση που περιγράφει την ειδική θερμότητα είναι απαραίτητο πρώτα να προσδιορίσουμε τις θερμοκρασιακές περιοχές που συμβαίνουν οι αλλαγές φάσεων

Ειδική Θερμότητα (c_v και c_p)



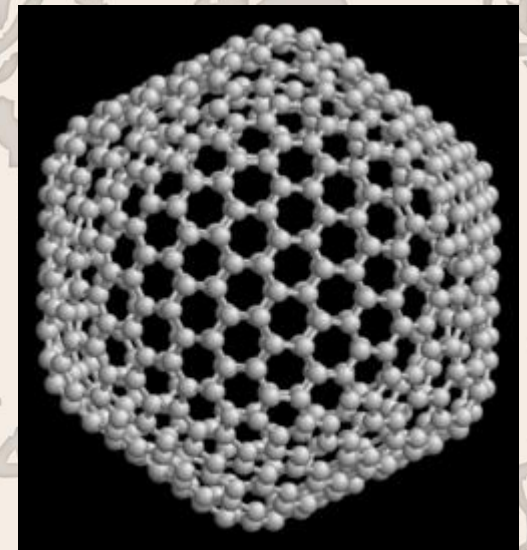
diamond



graphite



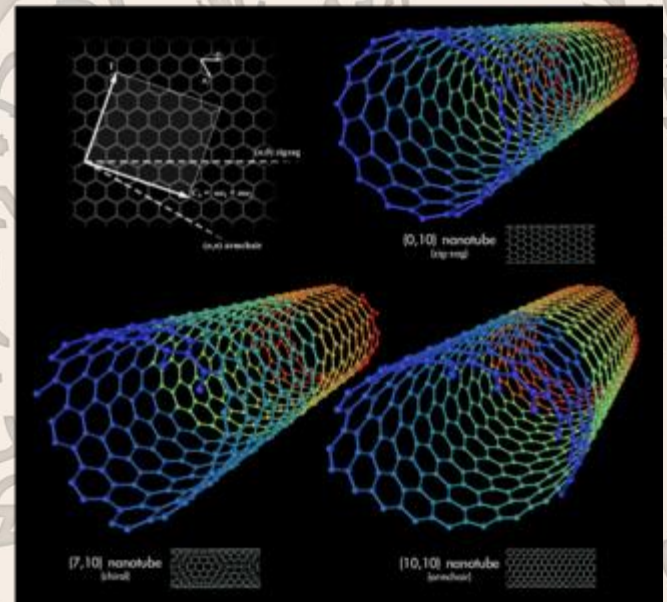
fullerene



Ειδική Θερμότητα (c_v και c_p)

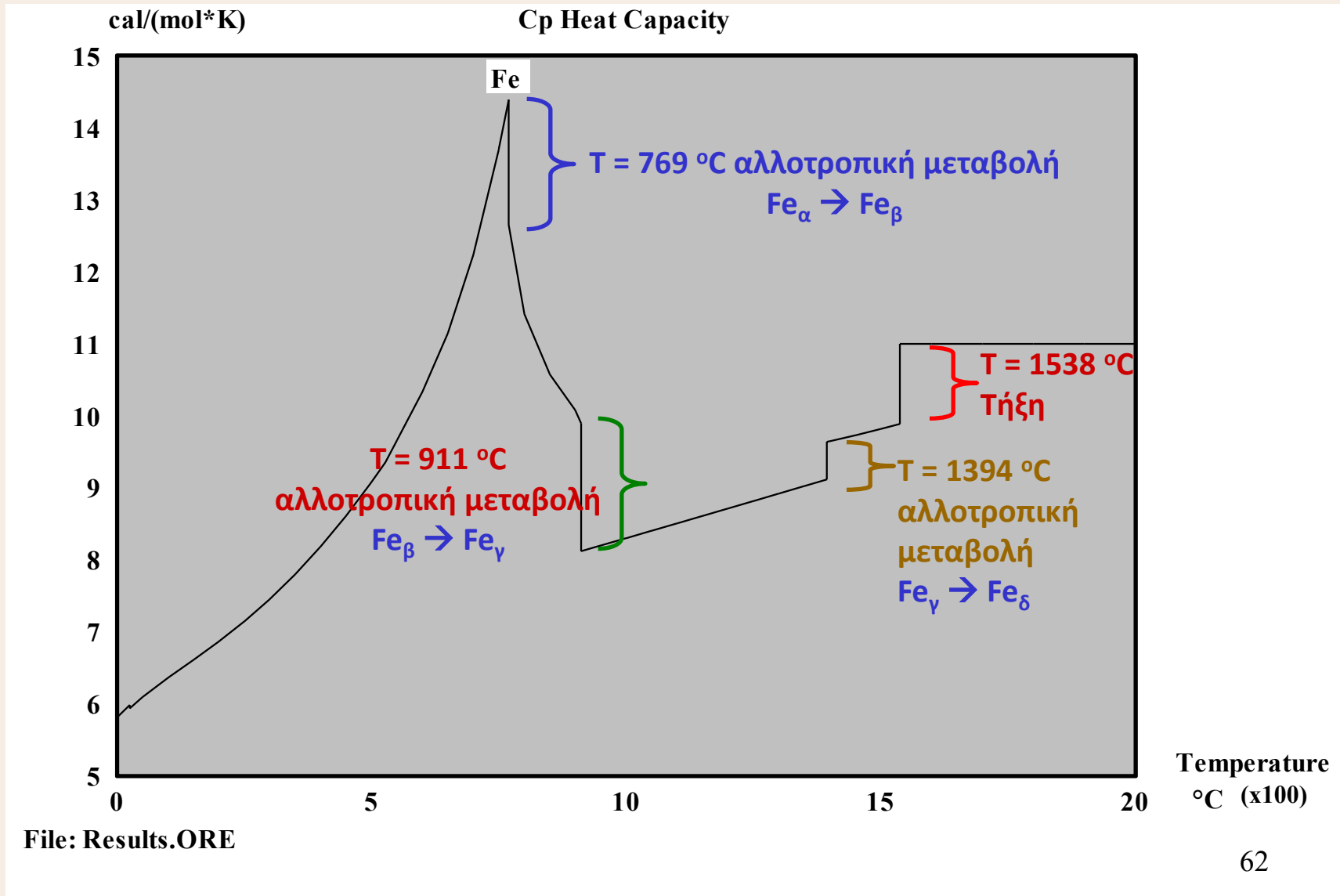


Graphite ore



Carbon nanotube

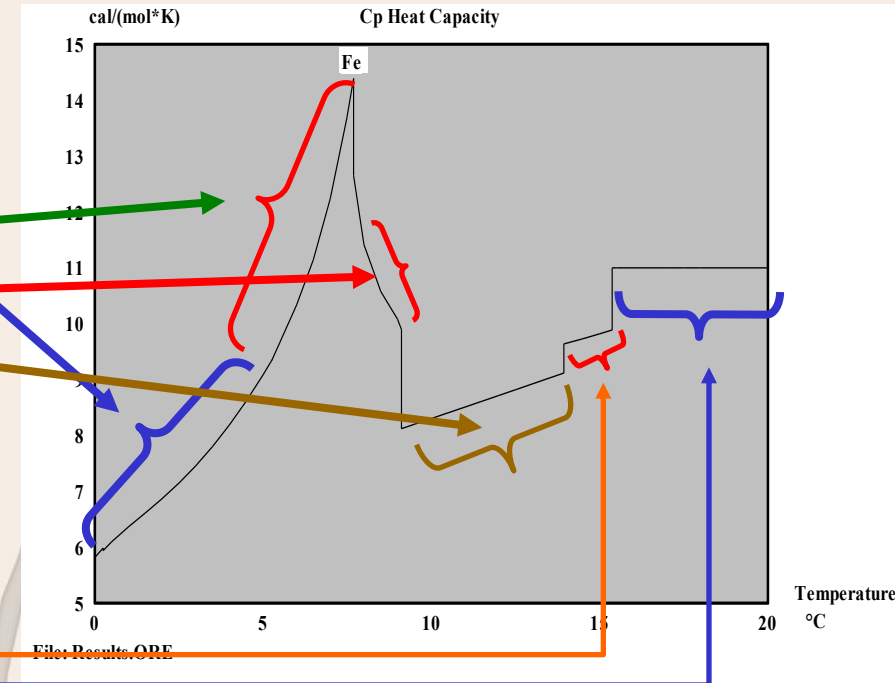
Ειδική Θερμότητα Σιδήρου και μεταβολές φάσεων



Ειδική Θερμότητα Σιδήρου και μεταβολές φάσεων

$$c_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 T^{-2} + d \cdot 10^{-6} T^2$$

a	b	c	d	T ₁	T ₂
				K	K
4,75	5,25	-0,24	-0,76	-173	25
7,62	-5,34	-0,84	9,58	25	527
222,42	-345,44	-257,55	161,74	527	770
-3219,33	3790,01	6981,21	-1252,72	770	912
5,91	1,78	-0,41	0,09	912	1395
-2,54	7,39	65,77	-0,91	1395	1538
10,99	0,00	0,00	0,00	1538	2885



$$C_{pFea} = 7.62 - 5.35 \cdot 10^{-3} T - 0.84 \cdot 10^5 T^{-2} - 9.58 \cdot 10^{-6} T^3$$

$$C_{pFeb} = 222 + 3790 \cdot 10^{-3} T - 257 \cdot 10^5 T^{-2} - 161 \cdot 10^{-6} T^4$$

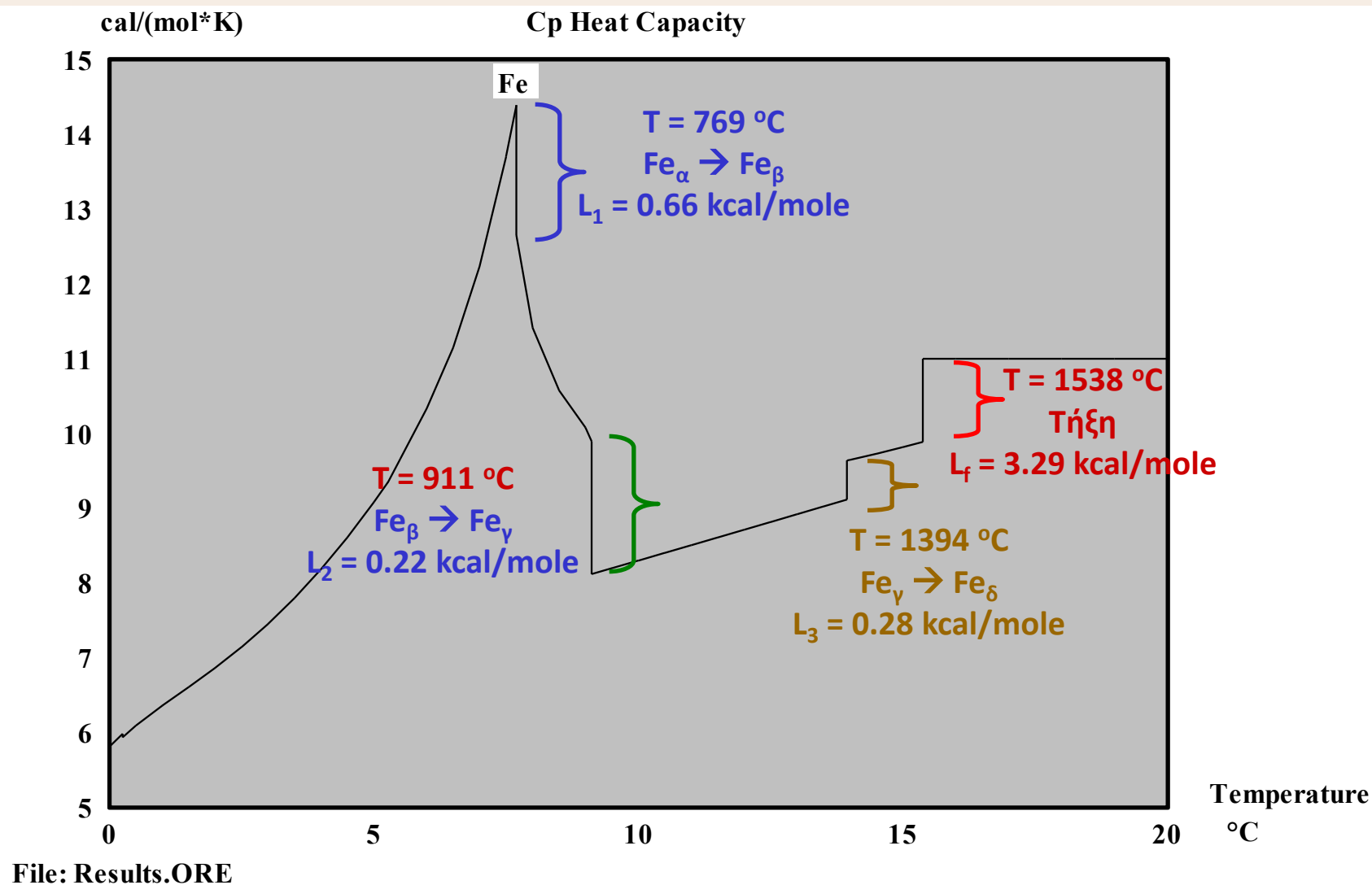
$$C_{pFec} = -3219 + 3790 \cdot 10^{-3} T + 6981 \cdot 10^5 T^{-2} - 1252 \cdot 10^{-6} T^5$$

$$C_{pFed} = 5.91 + 1.78 \cdot 10^{-3} T - 0.41 \cdot 10^5 T^{-2} + 0.09 \cdot 10^{-6} T^3$$

$$C_{pFel} = -2.54 + 7.39 \cdot 10^{-3} T + 65.77 \cdot 10^5 T^{-2} - 0.91 \cdot 10^{-6} T^3$$

$$C_{pFed} = 10.99$$

Λανθάνουσα θερμότητα τήξης, αλλοτροπικής μεταβολής Σιδήρου



Θέρμανση Αλουμινίου χωρίς τήξη

Πόση ενέργεια απαιτείται για τη θέρμανση 1000 kg μεταλλικού ΑΙ από τους 25°C στους 500°C;

Από πίνακες προκύπτει ότι η ειδική θερμότητα τού ΑΙ δίνεται από τη σχέση:

$$c_p(T) := a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} + d \cdot T^2$$

Οι αντίστοιχοι συντελεστές δίνονται από τον πίνακα:

Al Melting Point 933 K					
a	b x 10 ⁵	c x 10 ⁻⁹	d x 10 ⁶	T ₁	T ₂
				K	K
7,881	-4,942	-0,989	5,677	298,15	933,45
7,588	0	0	0	933,45	2790

Θέρμανση Αλουμινίου χωρίς τήξη

Πόση ενέργεια απαιτείται για τη θέρμανση 1000 kg μεταλλικού ΑΙ από τους 25°C στους 500°C;

$$\Delta H_{298 K}^{773 K} (Al) = \int_{298 K}^{773 K} c_p (Al) dT, \quad c_p (T) = \int_{298 K}^{773 K} (a + bT + cT^{-2} + dT^2) dT$$

$$c_p (T) = 7.881 + (-4.942) \times 10^{-3} T + (-0.989) \times 10^5 T^{-2} + 5.667 \times 10^{-6} T^2$$

$$\Delta H_{298 K}^{773 K} (Al) =$$

$$\int_{298 K}^{773 K} (7.881 + (-4.942) \times 10^{-3} T + (-0.989) \times 10^5 T^{-2} + 5.667 \times 10^{-6} T^2) dT$$

Θέρμανση Αλουμινίου χωρίς τήξη

Πόση ενέργεια απαιτείται για τη θέρμανση 1000 kg μεταλλικού Al από τους 25°C στους 500°C;

$$\Delta H_{298\text{ K}}^{773\text{ K}}(\text{Al}) = 3.107 \frac{\text{kcal}}{\text{mol Al}}$$

Θέρμανση Αλουμινίου χωρίς τήξη

Πόση ενέργεια απαιτείται για τη θέρμανση 1000 kg μεταλλικού Al από τους 25°C στους 500°C;

$$\Delta H_{298 K}^{773 K} (Al) = 3.107 \frac{kcal}{mol Al}$$

$$m_{Al} = 1000 \text{ kg} \quad MB_{Al} = 27 \frac{kg}{kmol} \quad f_{Al} = \frac{1000 \text{ kg}}{27 \text{ kg/kmol}}$$

$$\Delta H_{298 K}^{773 K} (Al) = 3.107 \frac{kcal}{mol Al} \times 1000 \frac{mol}{kmol} \times 37.037 \text{ kmol Al} = 115074 \text{ kcal}$$

Θέρμανση Αλουμινίου χωρίς τήξη

Πόση ενέργεια απαιτείται για τη θέρμανση 1000 kg μεταλλικού Al από τους 25°C στους 500°C;

$$\Delta H_{298 K}^{773 K} (Al) = 3.107 \frac{kcal}{mol Al}$$

$$\Delta H_{298 K}^{773 K} (Al) = 115074 \text{ kcal για } 1000 \text{ kg Al}$$

Θέρμανση Αλουμινίου με τήξη

Πόση ενέργεια απαιτείται για τη θέρμανση 1000 kg μεταλλικού Al από 25°C στους 1000°C;

Το σημείο τήξης του Al είναι 933 K. Άρα **συμβαίνει αλλαγή φάσης** από τους 298 K στους 1273 K.

MP: $T_m = 933 \text{ K}$

$L_{mAl} = 2.5 \text{ kcal/mol}$

$C_{p2Al} = 7.588$

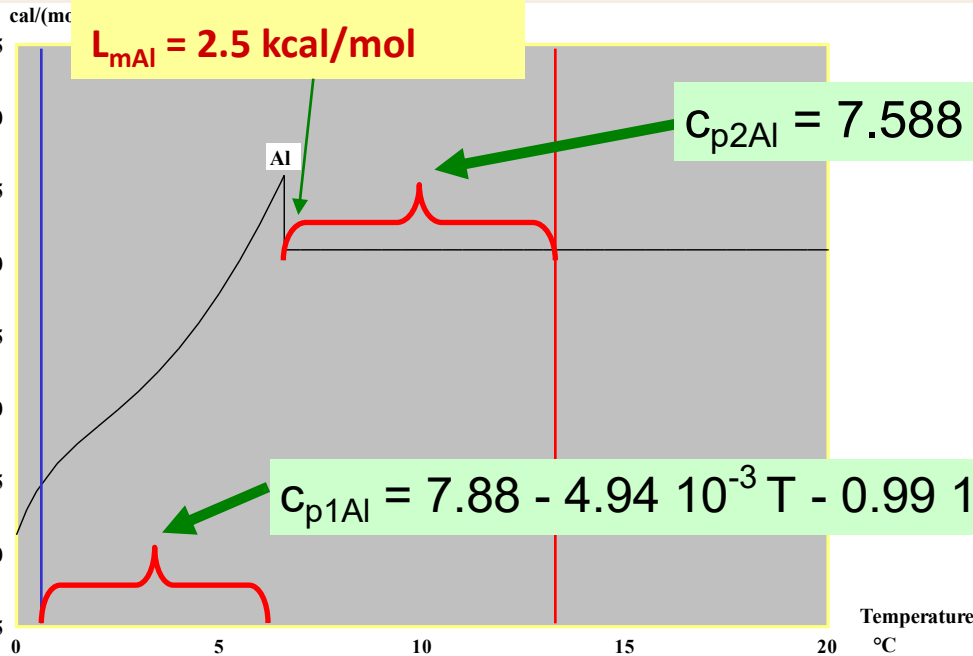
933 K

2790 K

$C_{p1Al} = 7.88 - 4.94 \cdot 10^{-3} T - 0.99 \cdot 10^5 T^{-2} - 5.67 \cdot 10^{-6} T^2$

298 K

933 K



File: $T_1 298 \text{ K}$

$T_2 1273 \text{ K}$

Θέρμανση Αλουμινίου με τήξη

Η ενθαλπία για τη θέρμανση του Al μέχρι τους 1000 °C είναι:

Συνολική Μεταβολή Ενθαλπίας 298 K μέχρι 1273 K =
Μεταβολή ενθαλπίας από 298 K έως Σημείο τήξης (993 K) +
Θερμότητα τήξης + Μεταβολή ενθαλπίας από Σημείο τήξης έως
τελική θερμοκρασία

Θέρμανση Αλουμινίου με τήξη

Η ενθαλπία για τη θέρμανση του Al μέχρι τους 1000 °C είναι:

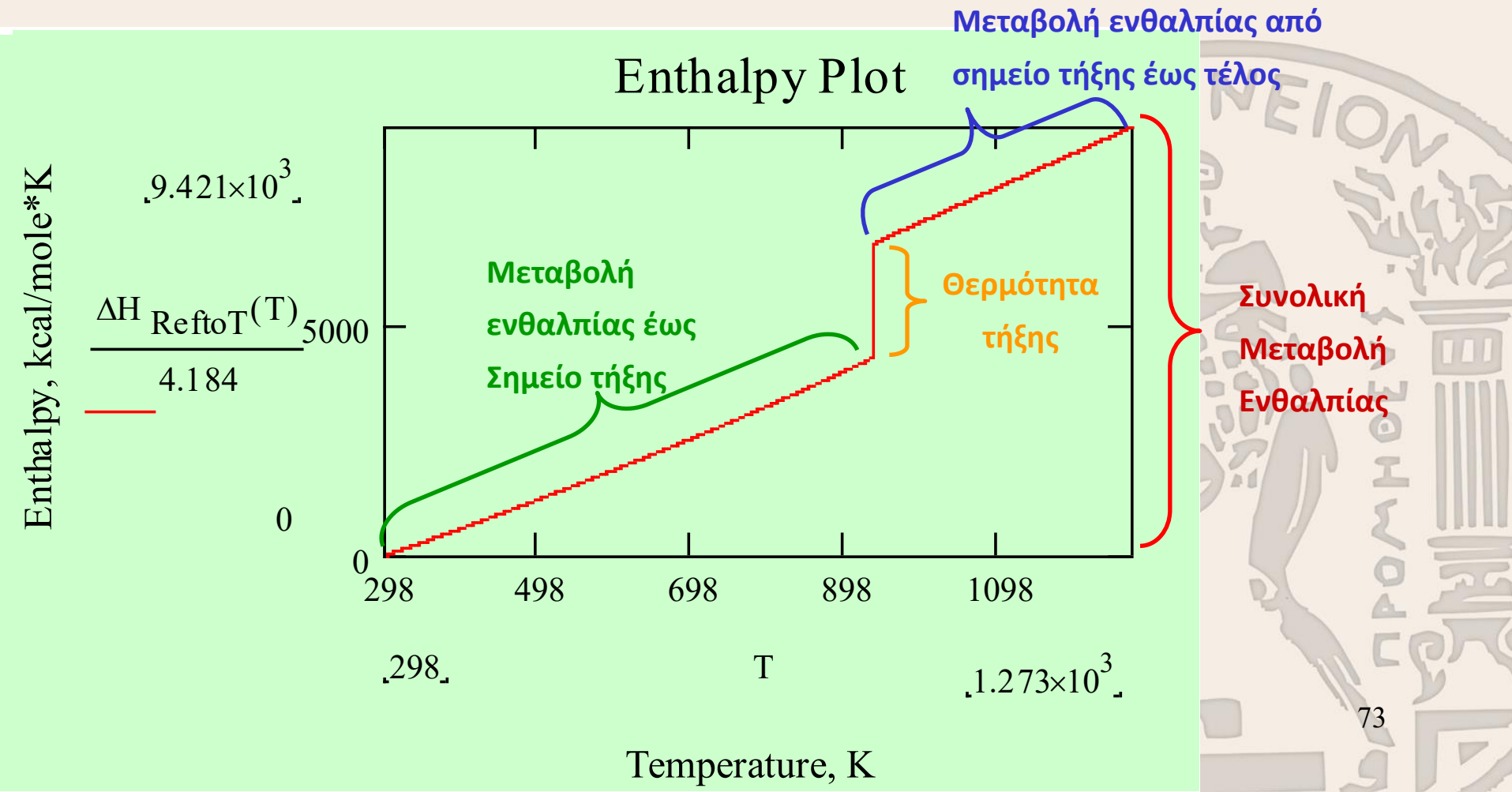
$$\Delta H_{298 K}^{1273 K} (Al) = \int_{298 K}^{993 K} c_p (Al) dT + \Delta H_{T_m} (Al) + \int_{993 K}^{1273 K} c_p (Al) dT$$

$$\Delta H_{298 K}^{1273 K} (Al) = 4.335 \frac{kcal}{mol Al} + 2.5 \frac{kcal}{mol Al} + 2.58 \frac{kcal}{mol Al} = 9.4 \frac{kcal}{mol Al}$$

$$\Delta H_{298 K}^{1273 K} (Al) = 9.4 \frac{kcal}{mol Al} \times 1000 \frac{mol}{kmol} \times 37.037 kmol Al = 348703 kcal$$

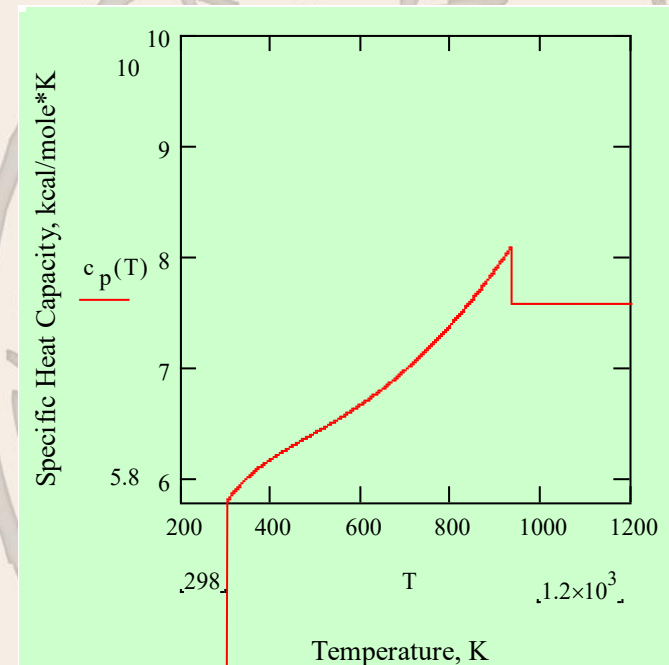
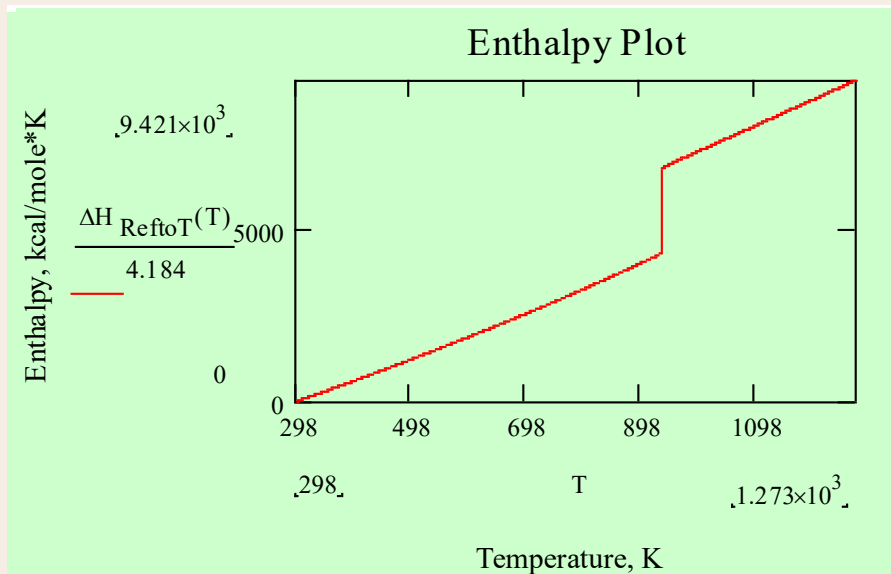
Θέρμανση Αλουμινίου με τήξη

Η μεταβολή της ενθαλπίας, που είναι ίση με τη θερμότητα που χρειάζεται για τη θέρμανση του Al, συναρτήσει της θερμοκρασίας θέρμανσης είναι:



Θέρμανση Αλουμινίου με τήξη

Η μεταβολή της ενθαλπίας και της ειδικής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας θέρμανσης είναι:



Καύση Άνθρακα

Πόση ποσότητα άνθρακα πρέπει να καεί για να θερμανθεί 1 t Al από τους 25°C στους 1273 K;

Η ενέργεια που απαιτείται θα αντληθεί από την ενέργεια που εκλύει η χημική αντίδραση καύσης του άνθρακα:



Η ενέργεια που εκλύεται σε kcal/kg C:

$$\Delta H_{\text{Ref}} = -94000 \text{ kcal/kmol C} \times 1/12 \text{ kmol/kg} = 7833 \text{ kcal/kg C}$$

Η μάζα του άνθρακα που απαιτείται για θέρμανση 1 t Al:

$$M_{\text{C}} = 348700 \text{ kcal/t Al} / 7833 \text{ kcal/kg C} = 44 \text{ kg C/t Al}$$

Ενθαλπία Σχηματισμού (ΔH°_f)

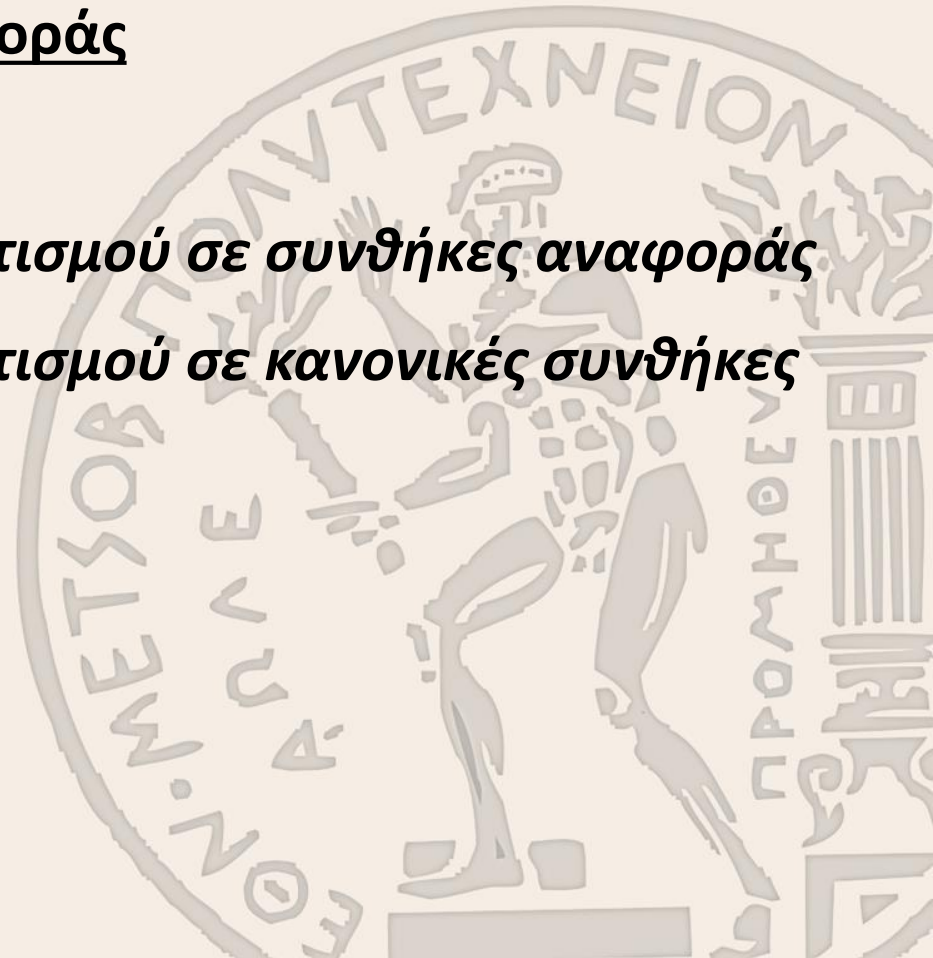
Τι είναι πρότυπες συνθήκες αναφοράς

Τι είναι κανονικές συνθήκες αναφοράς

Τι είναι πρότυπη κατάσταση

Τι είναι πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού σε συνθήκες αναφοράς

Τι είναι πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού σε κανονικές συνθήκες αναφοράς



Πρότυπη Ενθαλπία Σχηματισμού

Οι **πρότυπες συνθήκες αναφοράς** (Standard Temperature and Pressure, STP) αναφέρονται σε θερμοκρασία **$T = 273 \text{ K}$ (0°C)** και πίεση **$P = 1 \text{ atm}$.**

Οι **κανονικές συνθήκες αναφοράς** (Normal Temperature and Pressure) αναφέρονται σε θερμοκρασία **$T = 298.15 \text{ K}$ (25°C)** και πίεση **$P = 1 \text{ atm}$.**

Πρότυπη Ενθαλπία Σχηματισμού

Η **πρότυπη κατάσταση** (Standard State) μιας **χημικής ένωσης** αφορά την κατάσταση της ουσίας, όταν αυτή βρίσκεται σε καθαρή μορφή και έχει:

- α) αν είναι αέρια, μερική πίεση 1 atm,
- β) αν είναι υγρή ή στερεή, ολική πίεση 1 atm και
- γ) αν είναι σε διάλυμα συγκέντρωση 1 mol/L.

Η **πρότυπη κατάσταση** δηλώνεται με την προσθήκη του **εκθέτη** ° στο γράμμα που συμβολίζει το αντίστοιχο θερμοδυναμικό μέγεθος. Έτσι η **μεταβολή ενθαλπίας σε πρότυπη κατάσταση** μιας χημικής ουσίας γράφεται **ΔH°** .

Πρότυπη Ενθαλπία Σχηματισμού

Πρότυπη Ενθαλπία Σχηματισμού της χημικής ένωσης C_i , ΔH° (C_i), ονομάζεται η μεταβολή της ενθαλπίας της χημικής αντίδρασης σχηματισμού 1 mol της χημικής ένωσης από τα χημικά στοιχεία που την αποτελούν σε πρότυπη κατάσταση.

Πρότυπη Ενθαλπία Σχηματισμού

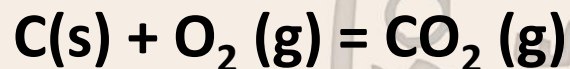
Όταν η χημική αντίδραση σχηματισμού 1 mol της χημικής ένωσης γίνεται σε **πρότυπη κατάσταση** και **σε κανονικές συνθήκες αναφοράς** ($T = 298.15 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$), τότε η μεταβολή της ενθαλπίας σχηματισμού της χημικής ένωσης αναφέρεται ως **πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού**, $\Delta H^\circ_{\text{Ref}}(C_i)$, της χημικής ένωσης, C_i , **σε κανονικές συνθήκες αναφοράς**.

Πρότυπη Ενθαλπία Σχηματισμού

Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού σε κανονικές συνθήκες αναφοράς μιας χημικής ένωσης, $\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}$, π.χ. του $\text{CO}_2 (\text{g})$, υπολογίζεται πειραματικά και η τιμή της βρίσκεται από κατάλληλους πίνακες

$$\Delta H_{f\text{CO}_2}^{\circ} = -94.052 \text{ kcal/mol}$$

Και αντιστοιχεί στη χημική αντίδραση σχηματισμού του $\text{CO}_2(\text{g})$:



Πρότυπη Ενθαλπία Σχηματισμού

Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού ενός **χημικού στοιχείου** σε κανονικές συνθήκες αναφοράς είναι ίση με το **μηδέν** όταν αυτό βρίσκεται στη σταθερότερη μορφή του. Δηλαδή:

$$\Delta H_{ref}^{\circ} (\text{O}_2) = 0,$$

$$\Delta H_{ref}^{\circ} (\text{C}_{\text{γραφίτη}}) = 0,$$

$$\Delta H_{ref}^{\circ} (\text{Fe}_a) = 0$$

Αντίθετα, η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού **αλλοτροπικών μορφών** των παραπάνω συστατικών **δεν είναι μηδέν** π.χ.

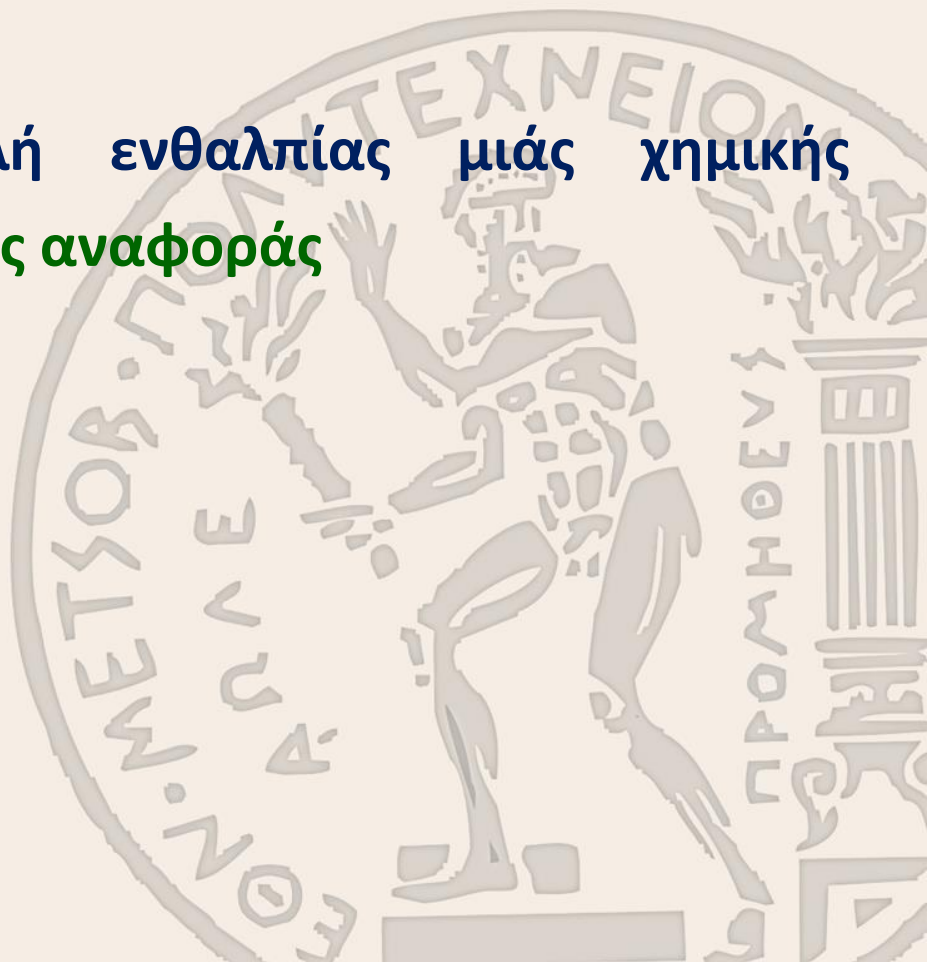
$$\Delta H_{ref}^{\circ} (\text{C}_{\text{διαμάντι}}) = 1.9 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta H_{ref}^{\circ} (\text{Fe}_a \rightarrow \beta) = 0.66 \text{ kcal/mol}$$

Μεταβολή Ενθαλπίας Χημικής Αντίδρασης $\Delta H(R)$

Πως υπολογίζεται η μεταβολή ενθαλπίας μιάς χημικής αντίδρασης

Πως υπολογίζεται η μεταβολή ενθαλπίας μιάς χημικής αντίδρασης σε κανονικές συνθήκες αναφοράς



Ενθαλπία Χημικής Αντίδρασης

Η μεταβολή της ενθαλπίας μίας χημικής αντίδρασης, $\Delta H(R)$, υπολογίζεται από τις **πρότυπες ενθαλπίες των προϊόντων και των αντιδρώντων** συστατικών από την εξίσωση:

Για την χημική αντίδραση R:



$$\Delta H(R) = \left[(c\Delta H(C) + d\Delta H(D)) - (a\Delta H(A) + b\Delta H(B)) \right]$$

Πρότυπη Ενθαλπία Χημικής Αντίδρασης

Αν χημική αντίδραση R γίνεται σε κανονικές συνθήκες αναφοράς
(298,15 K και 1 atm)



$$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{R}) = \left[\left(c \Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{C}) + d \Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{D}) \right) - \left(a \Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{A}) + b \Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{B}) \right) \right]$$

$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{R})$: πρότυπη ενθαλπία σε κανονικές συνθήκες αναφοράς

$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{C})$: πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού συστατικού C σε κανονικές συνθήκες αναφοράς

Πρότυπη Ενθαλπία Χημικής Αντίδρασης

Ποια είναι η πρότυπη ενθαλπία της καύσης του άνθρακα



$$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{C}) = 0 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{O}_2) = 0 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{CO}_2) = -94.052 \text{ kcal/mol}$$

Πρότυπη Ενθαλπία Χημικής Αντίδρασης

Ποια είναι η πρότυπη ενθαλπία της καύσης του άνθρακα



$$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{C}) = 0 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{O}_2) = 0 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{CO}_2) = -94.052 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{CO}_2) = \left[(1 \times (-94.052 \text{ kcal/mol})) - (1 \times (0 \text{ kcal/mol}) + 1 \times (0 \text{ kcal/mol})) \right]$$

$$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{CO}_2) = -94.052 \text{ kcal/mol}$$

Πρότυπη Ενθαλπία (θερμότητα) Σχηματισμού Χημικών Ενώσεων

Πόση είναι η ενθαλπία της παρακάτω αντίδρασης στους 25 °C:



Από πίνακες προκύπτει ότι :

	NH ₃ (g)	O ₂ (g)	NO(g)	H ₂ O(g)
ΔH 25 C 1 atm				
kcal/mole	-11.04	0	21.6	-57.8

Πρότυπη Ενθαλπία Χημικών Αντιδράσεων

Πόση είναι η ενθαλπία της παρακάτω αντίδρασης στους 25 °C:



	NH ₃ (g)	O ₂ (g)	NO(g)	H ₂ O(g)
ΔH 25 C 1 atm				
kcal/mole	-11.04	0	21.6	-57.8

$$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(R) = \left[\left(4 \Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{NO}) + 6 \Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) \right) - \left(4 \Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{NH}_3) + 5 \Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{O}_2) \right) \right]$$

$$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(R) = \left[\left(4(21.6 \text{ kcal/mol}) + 6(-57.8 \text{ kcal/mol}) \right) - \left(4(-11.04 \text{ kcal/mol}) + 5(0 \text{ kcal/mol}) \right) \right]$$

$$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(R) = -216.24 \text{ kcal} / 4 - \text{mol NH}_3(\text{g})$$

$$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(R) = -54.06 \text{ kcal/mol NH}_3(\text{g})$$

Πρότυπη Ενθαλπία Χημικών Αντιδράσεων

Πόση είναι η ενθαλπία της παρακάτω αντίδρασης στους 25 °C



Από πίνακες προκύπτει ότι :

	Fe ₂ O ₃	C	Fe	CO ₂ (g)
ΔH 25 C 1 atm				
kcal/mole	-196.3	0	0	-94.05

Πρότυπη Ενθαλπία Χημικών Αντιδράσεων

Πόση είναι η ενθαλπία της παρακάτω αντίδρασης στους 25 °C



	Fe ₂ O ₃	C	Fe	CO ₂ (g)
ΔH 25 C 1 atm				
kcal/mole	-196.3	0	0	-94.05

$$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(R) = \left[\left(2 \Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{Fe}) + 1.5 \Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{CO}_2) \right) - \left(1 \Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 1.5 \Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{C}) \right) \right]$$

$$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(R) = \left[\left(1(0 \text{ kcal/mol}) + 1.5(-94.052 \text{ kcal/mol}) \right) - \left((-196.3 \text{ kcal/mol}) + 1.5(0 \text{ kcal/mol}) \right) \right]$$

$$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(R) = 251.52 \text{ kcal} / 1 - \text{mol Fe}_2\text{O}_3(s)$$

Πρότυπη Ενθαλπία Χημικών Αντιδράσεων σε θερμοκρασία διαφορετική από τις κανονικές συνθήκες

Πρότυπη
ενθαλπία Αντίδρασης

$$\Delta H_T^\circ(R) = \Delta H_{\text{Ref}}^\circ(R) + \Delta H_T^\circ(\text{προϊόντων}) - \Delta H_T^\circ(\text{αντιδρώντων})$$

Πρότυπη ενθαλπία Αντίδρασης
σε κανονικές συνθήκες
αναφοράς

Πρότυπη
ενθαλπία
Προϊόντων

Πρότυπη
ενθαλπία
Αντιδρώντων

Πρότυπη Ενθαλπία Χημικών Αντιδράσεων σε Θερμοκρασία διαφορετική από τις κανονικές συνθήκες

$$\Delta H_T^o(R) = \Delta H_{\text{Ref}}^o(R) + \Delta H_T^o(\text{προϊόντων}) - \Delta H_T^o(\text{αντιδρώντων})$$

$$\Delta H_T^o(\text{προϊόντων}) = \sum n_i \Delta H_T^o(\text{προϊόντων})$$

$$\Delta H_T^o(C) = \int_{T_{\text{Ref}}}^T c_p(C) dT$$

Ειδική θερμότητα
Προϊόντων

Στοιχειομετρικοί
Συντελεστές
Προϊόντων

Πρότυπη Ενθαλπία Χημικών Αντιδράσεων σε Θερμοκρασία διαφορετική από τις κανονικές συνθήκες

$$\Delta H_T^o(R) = \Delta H_{\text{Ref}}^o(R) + \Delta H_T^o(\text{προϊόντων}) - \Delta H_T^o(\text{αντιδρώντων})$$

$$\Delta H_T^o(\text{αντιδρώντων}) = \sum n_i \Delta H_T^o(\text{αντιδρώντων})$$

$$\Delta H_T^o(C) = \int_{T_{\text{Ref}}}^T c_p(C) dT$$

Ειδική θερμότητα
Αντιδρώντων

Στοιχειομετρικοί
Συντελεστές
Αντιδρώντων

Πρότυπη Ενθαλπία Χημικών Αντιδράσεων σε θερμοκρασία διαφορετική από τις κανονικές συνθήκες

Πόση είναι η ενθαλπία της παρακάτω αντίδρασης στους 773 K



	CO2 (g)	H2(g)	H2O(g)	CH4(g)
ΔH 25 C 1 atm				
kcal/mole	-94,052	0	-57,798	-17,889

Πρότυπη Ενθαλπία Χημικών Αντιδράσεων σε θερμοκρασία διαφορετική από τις κανονικές συνθήκες



Δεδομένα

$$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{CO}_2) = -94.052 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{H}_2) = 0 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = -57.798 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{CH}_4) = -17.889 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_T^{\circ}(R) = \Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(R) + \Delta H_T^{\circ}(\text{προϊόντων}) - \Delta H_T^{\circ}(\text{αντιδρώντων})$$

Ειδική Θερμότητα Συστατικών

C_p cal/mole.K T (K)

$$C_{pCO_2} = 6.393 + 10.1 \times 10^{-3} T - 3.405 \times 10^{-6} T^2$$

$$C_{pH_2} = 6.424 + 1.039 \times 10^{-3} T - 0.078 \times 10^{-6} T^2$$

$$C_{pH_2O} = 6.970 + 3.464 \times 10^{-3} T - 0.483 \times 10^{-6} T^2$$

$$C_{pCH_4} = 3.204 + 18.41 \times 10^{-3} T - 4.480 \times 10^{-6} T^2$$

Πρότυπη Ενθαλπία Χημικών Αντιδράσεων σε θερμοκρασία διαφορετική από τις κανονικές συνθήκες



$$\Delta H_T^\circ(R) = \Delta H_{\text{Ref}}^\circ(R) + \Delta H_T^\circ(\text{προϊόντων}) - \Delta H_T^\circ(\text{αντιδρώντων})$$

Υπολογισμός της μεταβολής
ενθαλπίας σε κανονικές
συνθήκες αναφοράς

Πρότυπη Ενθαλπία Χημικών Αντιδράσεων σε κανονικές συνθήκες



$$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(R) = \left[\left(c \Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(C) + d \Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(D) \right) - \left(a \Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(A) + b \Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(B) \right) \right]$$

$$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(R) = \left[\left(2 \times \Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) + 1 \times \Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{CH}_4) \right) - \left(1 \times \Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{CO}_2) + 4 \times \Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(\text{H}_2) \right) \right]$$

$$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(R) = \left[\left(2 \times (-57.798) + 1 \times (-17.889) \right) - \left(1 \times (-94.052) + 4 \times (0) \right) \right] \text{kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(R) = -39.433 \text{kcal/mol}$$

Πρότυπη Ενθαλπία Χημικών Αντιδράσεων σε θερμοκρασία διαφορετική από τις κανονικές συνθήκες



$$\Delta H_T^{\circ}(R) = \Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(R) + \Delta H_T^{\circ}(\text{προϊόντων}) - \Delta H_T^{\circ}(\text{αντιδρώντων})$$

Υπολογισμός της πρότυπης
μεταβολής ενθαλπίας των
προϊόντων σε θερμοκρασία T

Ενθαλπία Προϊόντων (H₂O)



$$\Delta H_T^o(\text{προϊόντων}) = c \Delta H_T^o(C) + d \Delta H_T^o(D)$$

$$\Delta H_T^o(\text{προϊόντων}) = 2 \Delta H_T^o(\text{H}_2\text{O}) + 1 \Delta H_T^o(\text{CH}_4)$$

$$\Delta H_T^o(\text{H}_2\text{O}) = \int_{298 \text{ K}}^{773 \text{ K}} c_p(\text{H}_2\text{O}) dT$$

$$\Delta H_T^o(\text{H}_2\text{O}) = \int_{298 \text{ K}}^{773 \text{ K}} (6.970 + 3.464 \times 10^{-3} T - 0.483 \times 10^{-6} T^2) dT$$

$$\Delta H_T^o(\text{H}_2\text{O}) = 4121.75 \text{ cal/mol}$$

Ενθαλπία Προϊόντων (CH₄)



$$\Delta H_T^o(\text{προϊόντων}) = c \Delta H_T^o(\text{C}) + d \Delta H_T^o(\text{D})$$

$$\Delta H_T^o(\text{προϊόντων}) = 2 \Delta H_T^o(\text{H}_2\text{O}) + 1 \Delta H_T^o(\text{CH}_4)$$

$$\Delta H_T^o(\text{CH}_4) = \int_{298 \text{ K}}^{773 \text{ K}} c_p(\text{CH}_4) dT$$

$$\Delta H_T^o(\text{CH}_4) = \int_{298 \text{ K}}^{773 \text{ K}} (3.204 + 18.41 \times 10^{-3} T - 4.48 \times 10^{-6} T^2) dT$$

$$\Delta H_T^o(\text{CH}_4) = 5554.47 \text{ cal/mol}$$

Συνολική Ενθαλπία Προϊόντων ($\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$)



$$\Delta H_T^\circ(\text{προϊόντων}) = c \Delta H_T^\circ(\text{C}) + d \Delta H_T^\circ(\text{D})$$

$$\Delta H_T^\circ(\text{προϊόντων}) = 2 \times \Delta H_T^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 1 \times \Delta H_T^\circ(\text{CH}_4)$$

$$\Delta H_T^\circ(\text{προϊόντων}) = 2 \times 4.121 \text{ kcal/mol} + 1 \times 5.554 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_T^\circ(\text{προϊόντων}) = 13.798 \text{ kcal/mol}$$

Πρότυπη Ενθαλπία Χημικών Αντιδράσεων σε θερμοκρασία διαφορετική από τις κανονικές συνθήκες



$$\Delta H_T^{\circ}(R) = \Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(R) + \Delta H_T^{\circ}(\text{προϊόντων}) - \Delta H_T^{\circ}(\text{αντιδρώντων})$$

Υπολογισμός της πρότυπης
μεταβολής ενθαλπίας των
αντιδρώντων σε θερμοκρασία T

Ενθαλπία Αντιδρώντων



$$\Delta H_T^o(\text{αντιδρώντων}) = a \Delta H_T^o(A) + b \Delta H_T^o(B)$$

$$\Delta H_T^o(\text{αντιδρώντων}) = 1 \times \Delta H_T^o(\text{CO}_2) + 4 \times \Delta H_T^o(\text{H}_2)$$

$$\Delta H_T^o(\text{CO}_2) = \int_{298 \text{ K}}^{773 \text{ K}} c_p(\text{CO}_2) dT$$

$$\Delta H_T^o(\text{CO}_2) = \int_{298 \text{ K}}^{773 \text{ K}} (6.393 + 10.1 \times 10^{-3} T - 3.405 \times 10^{-6} T^2) dT$$

$$\Delta H_T^o(\text{CO}_2) = 5111.52 \text{ cal/mol}$$

Ενθαλπία Αντιδρώντων



$$\Delta H_T^\circ(\text{αντιδρώντων}) = a \Delta H_T^\circ(A) + b \Delta H_T^\circ(B)$$

$$\Delta H_T^\circ(\text{αντιδρώντων}) = 1 \times \Delta H_T^\circ(\text{CO}_2) + 4 \times \Delta H_T^\circ(\text{H}_2)$$

$$\Delta H_T^\circ(\text{H}_2) = \int_{298 \text{ K}}^{773 \text{ K}} c_p(\text{H}_2) dT$$

$$\Delta H_T^\circ(\text{H}_2) = \int_{298 \text{ K}}^{773 \text{ K}} (6.424 + 1.039 \times 10^{-3} T - 0.078 \times 10^{-6} T^2) dT$$

$$\Delta H_T^\circ(\text{H}_2) = 3304.36 \text{ cal/mol}$$

Συνολική Ενθαλπία Αντιδρώντων (CO₂+ H₂)



$$\Delta H_T^\circ(\text{αντιδρώντων}) = a \Delta H_T^\circ(A) + b \Delta H_T^\circ(B)$$

$$\Delta H_T^\circ(\text{αντιδρώντων}) = 1 \times \Delta H_T^\circ(\text{CO}_2) + 4 \times \Delta H_T^\circ(\text{H}_2)$$

$$\Delta H_T^\circ(\text{αντιδρώντων}) = 1 \times 5.111 \text{ kcal/mol} + 4 \times 3.304 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_T^\circ(\text{αντιδρώντων}) = 18.328 \text{ kcal/mol}$$

Ενθαλπία Χημικής Αντίδρασης στους 773 K



$$\Delta H_T^{\circ}(R) = \Delta H_{\text{Ref}}^{\circ}(R) + \Delta H_T^{\circ}(\text{προϊόντων}) - \Delta H_T^{\circ}(\text{αντιδρώντων})$$

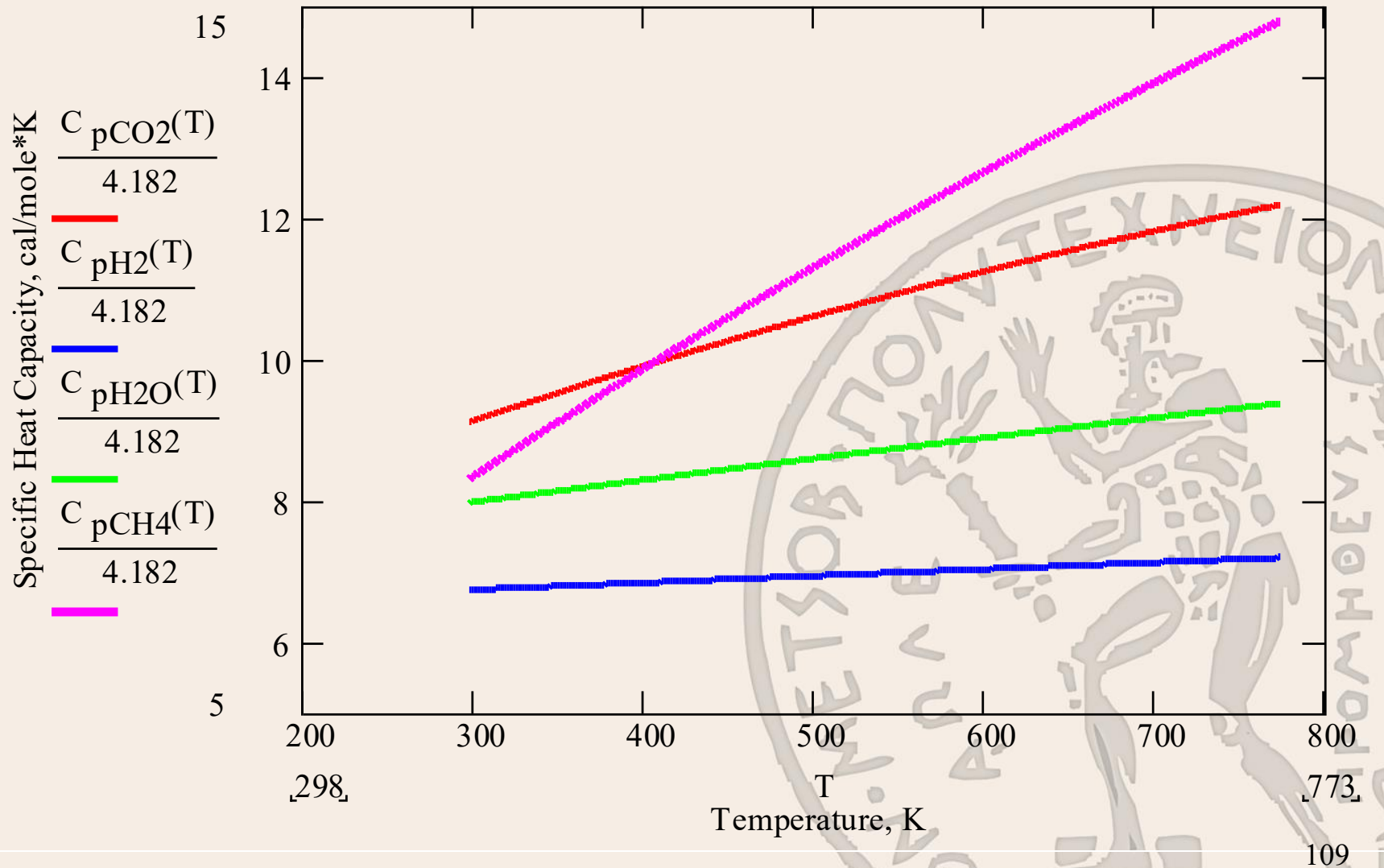
Μεταβολή ενθαλπίας σε
κανονικές συνθήκες
αναφοράς
-39.443 kcal/mol

Πρότυπη μεταβολή
ενθαλπίας των
προϊόντων στους 773 K
13.798 kcal/mol

Πρότυπη μεταβολή
ενθαλπίας των
αντιδρώντων στους 773 K
18.328 kcal/mol

$$\Delta H_{773 \text{ K}}^{\circ}(R) = -43.973 \text{ kcal/mol}$$

Μεταβολή της Ειδικής Θερμότητας



Μεταβολή της Ενθαλπίας Αντίδρασης

