



**ΙΔΕΠ**

Ινστιτούτο  
Χημικών  
Διεργασιών και  
Ενεργειακών  
Πόρων

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας

# Σχεδιασμός Χημικών Εγκαταστάσεων I

## Ισοζύγια ενέργειας

---

Καλογιάννης Κων/νος, [kkalogia@cperi.certh.gr](mailto:kkalogia@cperi.certh.gr)

Θερινό εξάμηνο 2019-2020

# Κύριοι στόχοι μαθήματος

---

Στόχος του μαθήματος είναι η συστηματική ανασκόπηση σε θέματα διαμόρφωσης και επίλυσης προβλημάτων με ισοζύγια μάζας.

Συνοπτικά επιμέρους στόχοι είναι:

- Η κατανόηση θεμελιωδών αρχών και τεχνικών της χημικής μηχανικής
- Κατανόηση διαγραμμάτων ροής απλών και σύνθετων διεργασιών/συστημάτων
- Δυνατότητα κατάστρωσης εξισώσεων που διέπουν μια διεργασία σε μόνιμη και μη μόνιμη κατάσταση
- Εμβάθυνση σε ισοζύγια ενέργειας σε απλές φυσικές ή/και χημικές διεργασίες

# Ισοζύγια Ενέργειας

Μορφές ενέργειας που ενδιαφέρουν τον Χημικό Μηχανικό

- Θερμότητα
- Έργο Μηχανικό
- Ενθαλπία
- Εσ. ενέργεια

Ενέργεια από χημ. Αντιδρ.

- $(H=U+pV) \rightarrow$  Θερμοδυναμική

Μονάδες Ενέργειας

- Cal=4,2J, Btu $\approx$ 1Kcal

Σύστημα: Όρια, Μάζα υλικού ή τμήμα .. Που επικεντρωνόμαστε;

- Κλειστό (χωρίς ροές)
- Ανοικτό (ροές)

# Ισοζύγια Ενέργειας

□ Σύστημα

□ Ιδιότητα

• Εκτατική (προσθετική ανάλογη της ποσότητας της ουσίας, πχ μάζα, όγκος)

• Εντατική (μη προσθετική ανεξάρτητα της ποσότητας της ουσίας, πχ T, P)

Ανεξάρτητες ιδιότητες: η μία μεταβάλλεται ενώ η άλλη μένει σταθερή

□ Κατάσταση: ιδιότητες του υλικού σε δεδομένο χρόνο t (μόνο εντατικές ιδιότητες)

□ Θερμότητα: ανταλλαγή ενέργειας μέσω  $\Delta T$

□ Έργο:  $W = \int F dl =$  μεταφορά ενέργειας

# Κλειστό και Ανοικτό Σύστημα

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



Έξοδος

Είσοδος

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

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

- **Αδιαβατικό Σύστημα:** Δεν υπάρχει ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον.



# Ιδιότητα

Ιδιότητα: Ένα χαρακτηριστικό του υλικού που μπορεί να μετρηθεί ή να υπολογιστεί

- Εκτατικές: Οι ιδιότητες που εξαρτώνται από την έκταση ή την ποσότητα του συστήματος. Η τιμή της είναι το άθροισμα όλων των υποσυστημάτων που την αποτελούν πχ ο **όγκος** είναι το άθροισμα των επιμέρους όγκων το ίδιο και η **μάζα**.
- Εντατικές: 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 πχ **πίεση, θερμοκρασία, πυκνότητα**.

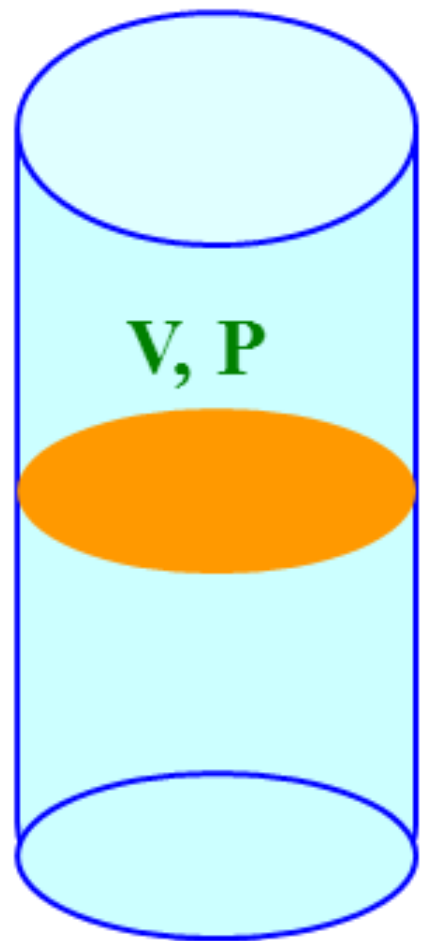
Εντατικές Ιδιότητες είναι επίσης όλες εκείνες που ορίζονται ανά μονάδα μάζας ή όγκου:

Πυκνότητα :  $\rho = M/V \text{ kg/m}^3$

Θερμοχωρητικότητα:  $\text{cal/g} \cdot \text{K}$

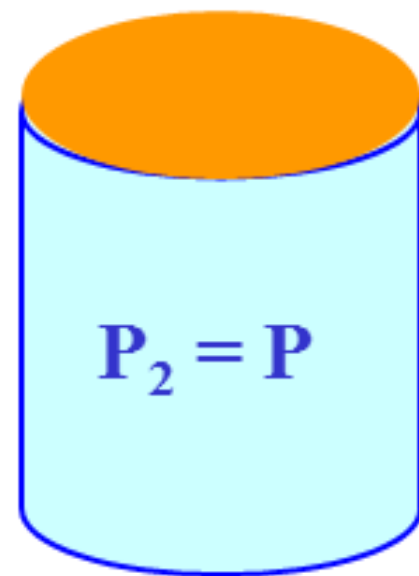
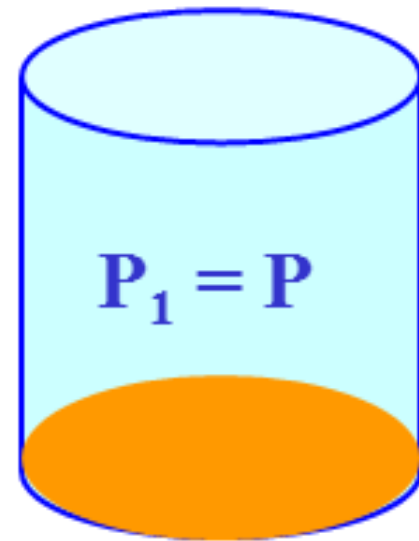
# Εντατικές και Εκτατικές Ιδιότητες

$$V = V_1 + V_2$$



$$P = P_1 = P_2$$

$$V_1 = V/2$$



$$V_2 = V/2$$

Ας θεωρήσουμε ένα σώμα όγκου  $V$  και πίεσης  $P$ . Αν το διαιρέσουμε στη μέση τότε ο όγκος του κάθε τμήματος που θα προκύψει θα είναι αντίστοιχα:

$$V_1 = V/2 \text{ και } V_2 = V/2$$

ο όγκος του κάθε τμήματος που θα προκύψει θα είναι αντίστοιχα:

$$P_1 = P \text{ και } P_2 = P$$

Τι ιδιότητα είναι:

Η συγκέντρωση :

Το ιξώδες:

Η θερμική αγωγιμότητα:

Η ενέργεια:

Η ενέργεια ανά kg πετρελαίου:

# Πίεση (P)

Πίεση

$$P = \text{Δύναμη} / \text{Επιφάνεια} = F/A$$

Metric unit MKS: Bar (bar)

English unit: atmosphere (atm)

cgs: Pascal (Pa)

Μετατροπές

$$\begin{aligned} 1 \text{ bar} &= 10^5 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} = 10^5 \text{ N m}^{-2} \\ &= 10^5 \text{ Pa} = 10^2 \text{ kPa} \\ &= 10^6 \text{ dyne cm}^{-2} \\ &= 0.986 \text{ atm} = 14.504 \text{ psia} = 750 \text{ torr} \end{aligned}$$



$$1 \text{ torr} = 1 \text{ mm Hg}$$

1 atm = pressure exerted by the air at  
see level

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$$

$$1 \text{ atm} = 14.7 \text{ psia}$$

1 psia = 1 pound per square inch  
absolute



# Θερμοκρασία (T)

Θερμοκρασία

Metric unit: Kelvin (K)

English unit: Rankine (R)

Μετατροπές

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

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

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



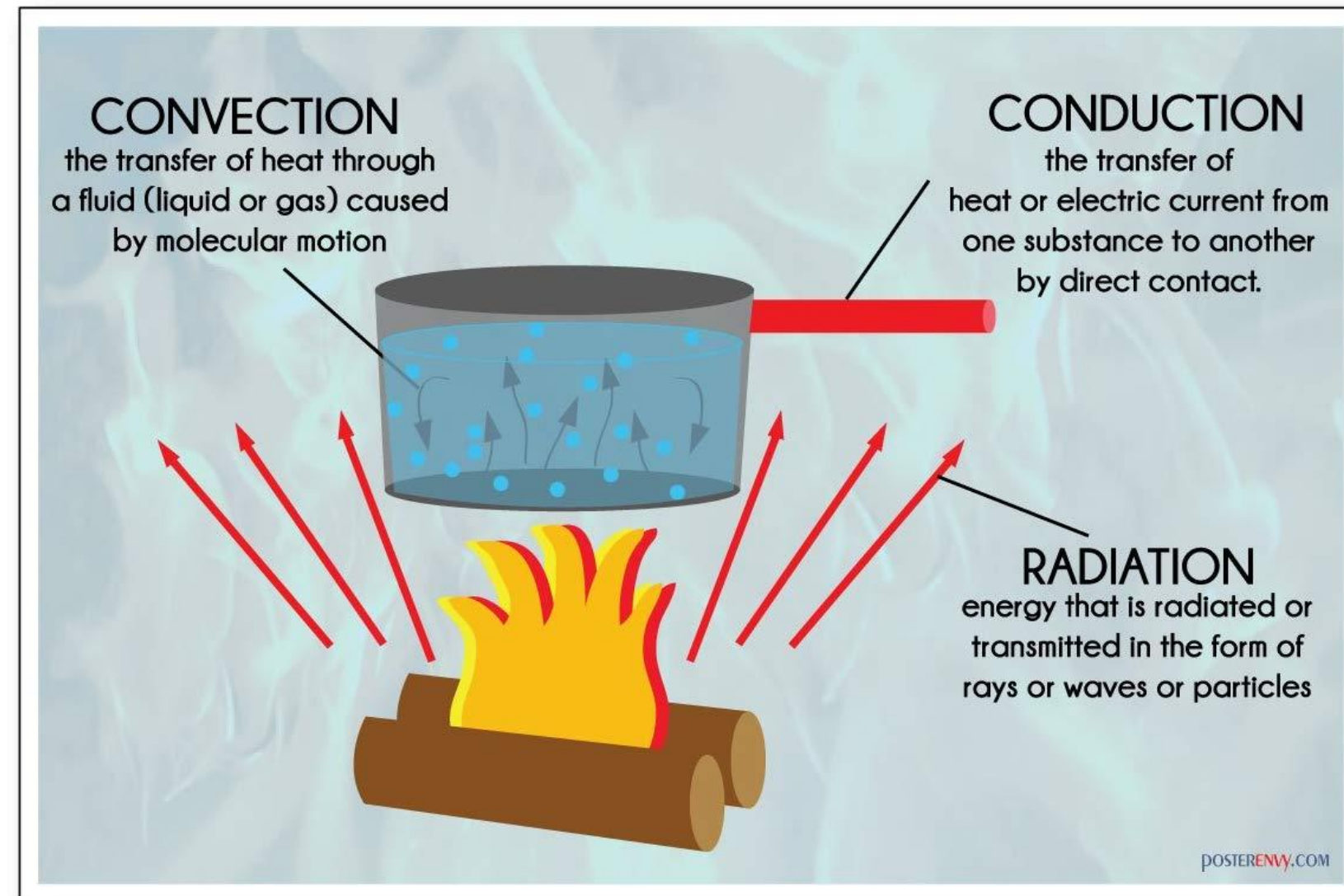
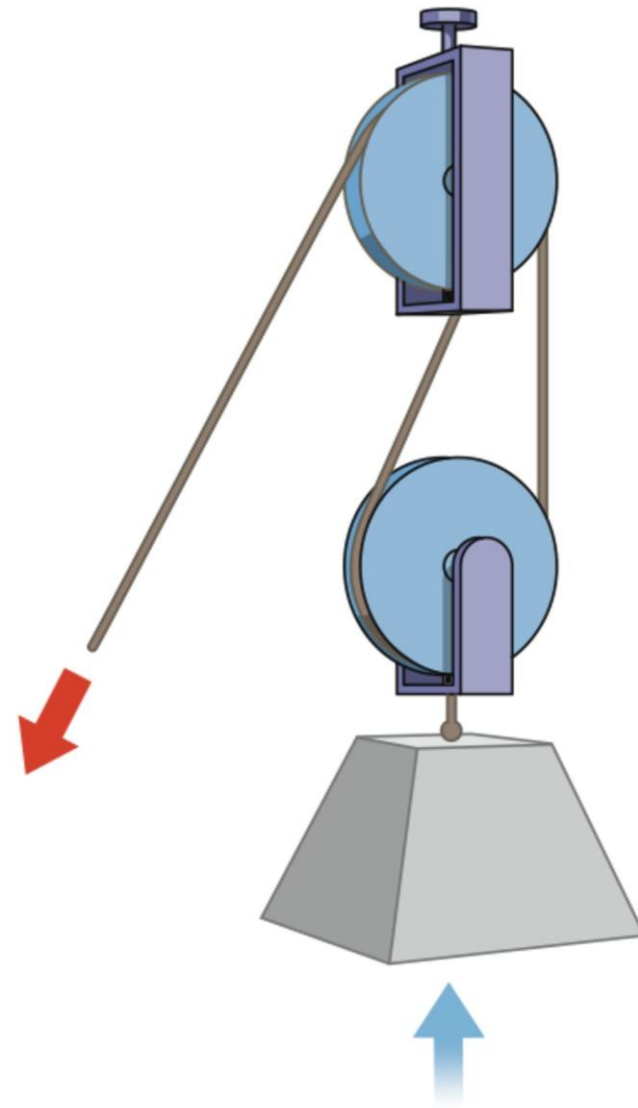
# Τύποι Ενέργειας

## Μεταβατική ενέργεια

**Θερμότητα:** η ενέργεια που μεταβιβάζεται από ένα σώμα σ' ένα άλλο λόγω διαφοράς θερμοκρασίας.

**Έργο:** Ανταλλαγή ενέργειας κάτω από τη δράση μιας δύναμης .

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



# Ενέργεια

**Ενέργεια:** Δυνατότητα παραγωγής έργου και επίτευξη κάποιου αποτελέσματος ή μεταβολής της κατάστασης ενός συστήματος.

**Έργο:** Ανταλλαγή ενέργειας κάτω από τη δράση μιας δύναμης.

$$W = \text{Δύναμη} \times \text{Μετατόπιση} = Fs$$

**Θερμότητα:** Ανταλλαγή ενέργειας λόγω διαφοράς θερμοκρασίας.

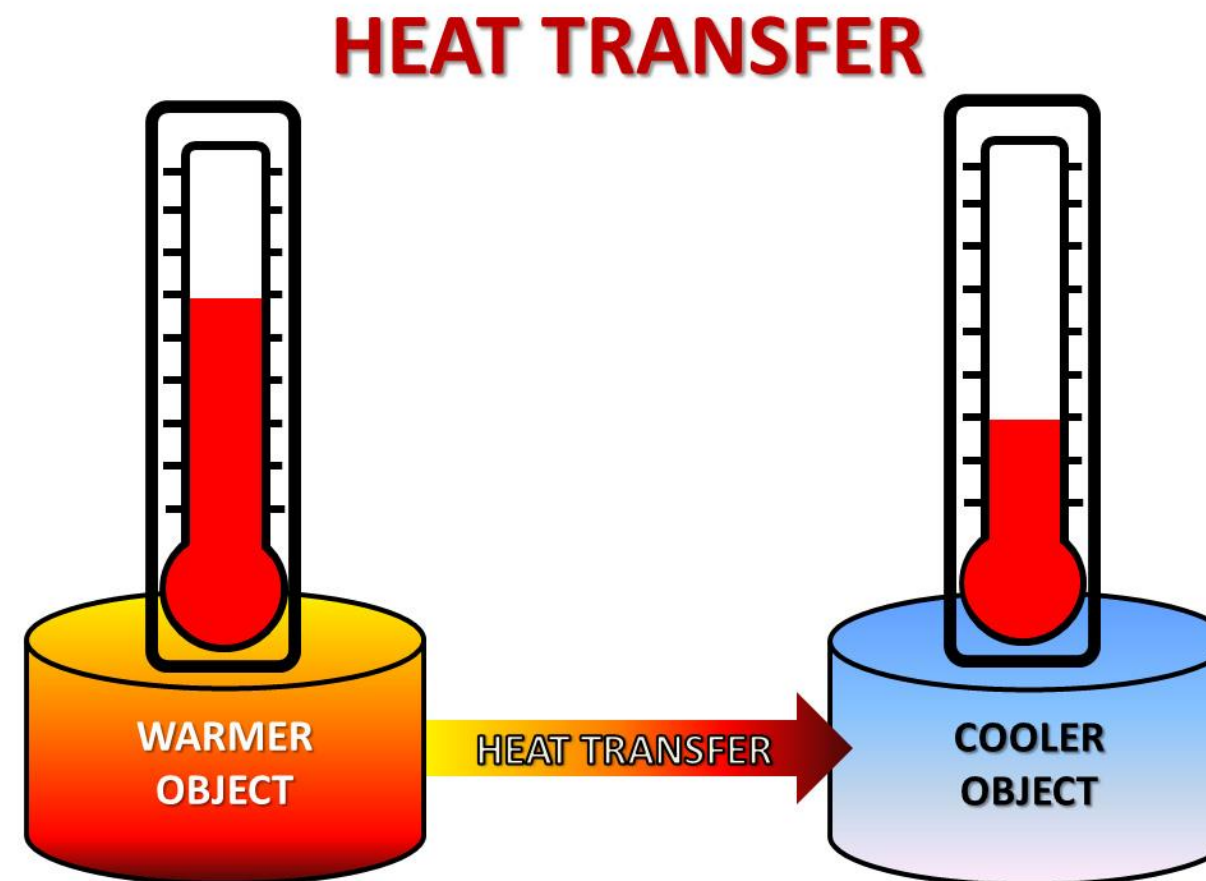
Metric unit MKS: Joules (J)    English unit: ft-lbf and BTU    cgs: Erg (erg)

Μετατροπές

$$\begin{aligned} 1 \text{ J} &= 1 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-2} = 1 \text{ N m} \\ &= 10 \text{ cm}^3 \text{ bar} \\ &= 10^7 \text{ dyne cm} = 10^7 \text{ erg} \\ &= 0.239 \text{ cal} \\ &= 0.7376 \text{ ft-lbf} \\ &= 9.478 \times 10^{-4} \text{ BTU} \end{aligned}$$

# Θερμότητα (Q)

**Θερμότητα:** Το ποσό ενέργειας που ανταλλάσσεται μεταξύ σώματος και περιβάλλοντος ή μεταξύ δύο σωμάτων, που οφείλεται στη διαφορά θερμοκρασίας.



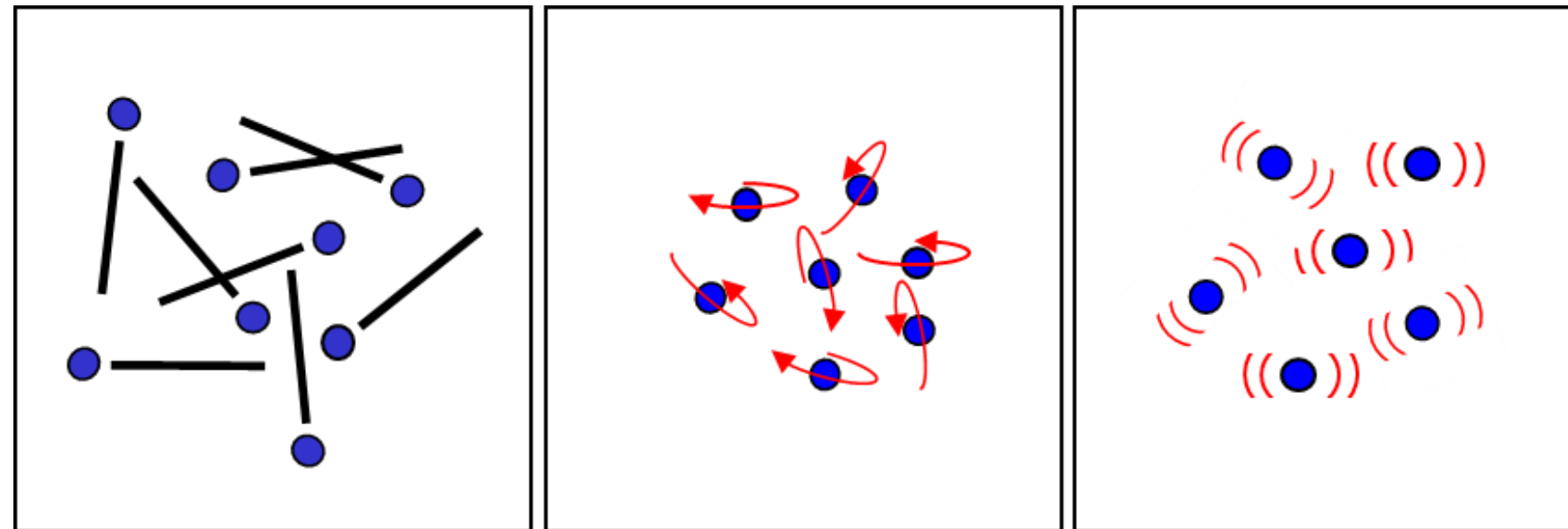
Η θερμότητα μεταφέρεται πάντα από το θερμότερο στο ψυχρότερο σώμα

# Εσωτερική Ενέργεια (U)

Κινητική Ενέργεια: Ενέργεια λόγω κίνησης

Δυναμική Ενέργεια: Ενέργεια λόγω θέσης

Εσωτερική Ενέργεια: Η εσωτερική ενέργεια είναι ένα μακροσκοπικό μέτρο των μοριακών, ατομικών και υποατομικών ενεργειών, είναι ουσιαστικά η κινητική και δυναμική ενέργεια των μορίων ενός σώματος που οφείλεται στην μετατόπιση, περιστροφή και ταλάντωση των μορίων (κινητική) και στις διαμοριακές δυνάμεις (δυναμική)



Μεταφορά

Περιστροφή

ταλάντωση

# Εσωτερική Ενέργεια (U)

- Η ενέργεια που έχει ένα σύστημα λόγω της κίνησης των μορίων
- Δεν μπορεί να μετρηθεί παρά μόνο έμμεσα μέσω άλλων μεταβλητών

$$\hat{U} = f(T, \hat{V})$$

$$d\hat{U} = \underbrace{\left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial T}\right)_{\hat{V}}}_{c_V} dT + \cancel{\left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial \hat{V}}\right)_T}_{\text{συνήθως} = 0} d\hat{V}$$

$c_V$  (ειδική θερμότητα  
υπό σταθερό όγκο =  $f(T)$ )

συνήθως = 0

- Δεν έχουν νόημα οι απόλυτες τιμές εσωτερικής ενέργειας, μόνο οι διαφορές μεταξύ δύο καταστάσεων μπορούν να μετρηθούν ( $\Delta U$ )

$$\hat{U}_2 - \hat{U}_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_V dT$$

- Σε πίνακες δίνονται τα  $\Delta U$  ως προς κάποιες συνθήκες αναφοράς.

■  $\Delta U_1 = U_1 - U_{\text{ref}}$ ,  $\Delta U_2 = U_2 - U_{\text{ref}} \Rightarrow \Delta U = U_2 - U_1 = \Delta U_2 - \Delta U_1$

# Εσωτερική Ενέργεια (U)

**Εσωτερική Ενέργεια (U):** Η εσωτερική ενέργεια είναι ένα μακροσκοπικό μέτρο των μοριακών, ατομικών και υποατομικών ενεργειών. Επειδή δεν υπάρχουν όργανα να μετρούν την εσωτερική ενέργεια αυτή υπολογίζεται από ορισμένες θερμοδυναμικές μεταβλητές που μπορούν να μετρηθούν μακροσκοπικά όπως η πίεση, ο όγκος, η θερμοκρασία και η σύσταση.

Έτσι για ένα καθαρό συστατικό η εσωτερική ενέργεια είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και του ειδικού όγκου.

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

$$dU = \left[ \left( \frac{dU}{dT} \right) dT + \left( \frac{dU}{dv} \right) dv \right]$$

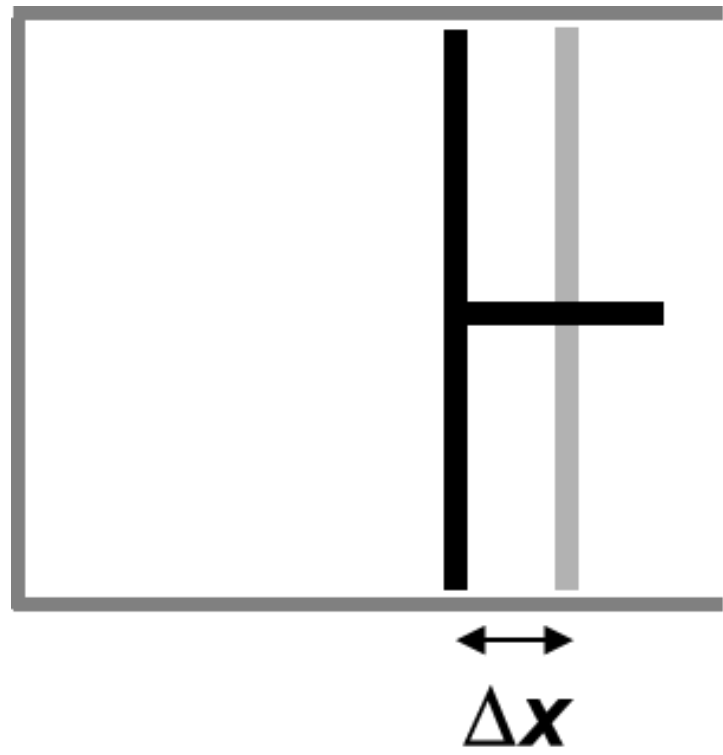
0 Συνήθως πολύ μικρός

$$\left( \frac{dU}{dT} \right) = c_v$$

Ονομάζεται ειδική θερμότητα υπο σταθερό όγκο

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

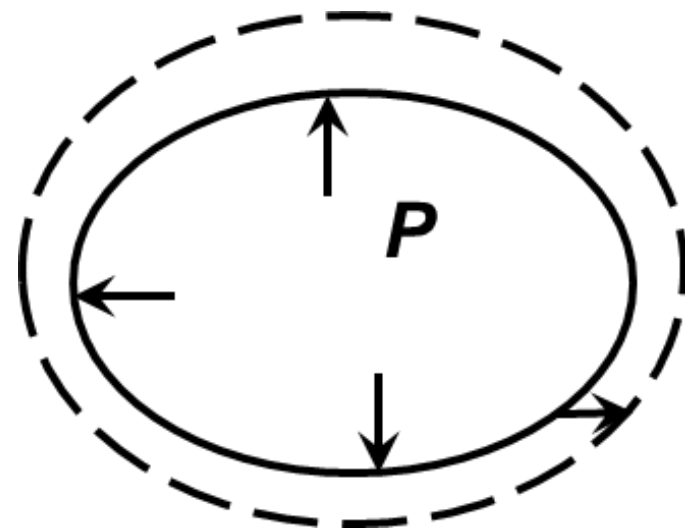
# Έργο με την επίδραση εξωτερικής δύναμης



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

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

Πρόσημο: Αν ο όγκος αυξάνεται το έργο (μείωση εσωτερικής ενέργειας) είναι θετικό. Αν ο όγκος μειώνεται (αύξηση εσωτερικής ενέργειας) το έργο είναι αρνητικό.

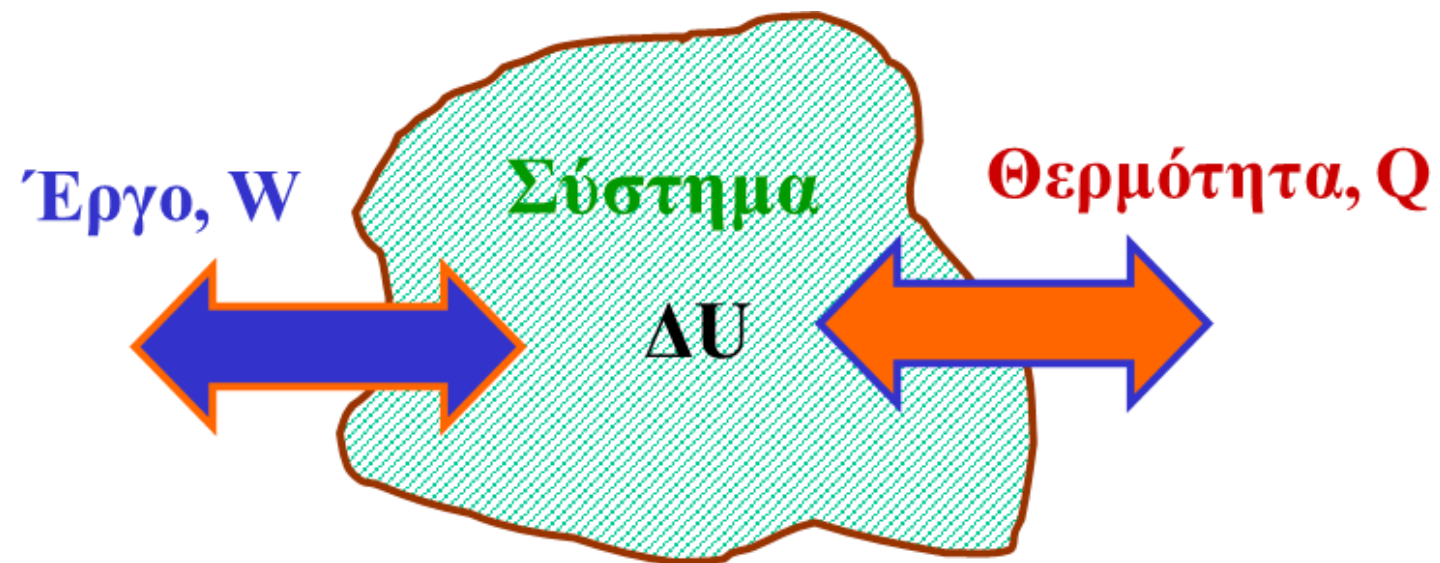


$$W_{1-2} = \int_{V_1}^{V_2} P(T, V) dV$$

$dW = PdV$  ισχύει για κάθε σχήματος σύστημα



# Πρώτος θερμοδυναμικός νόμος



$$Q = \Delta U + W$$

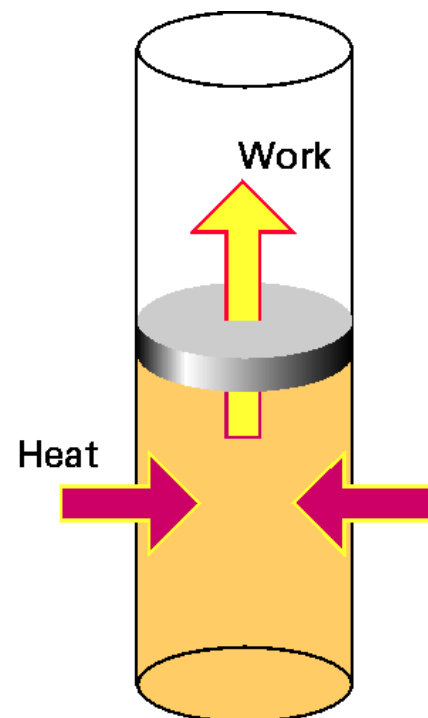
Πρόσημα:

Q: η θερμότητα που προσδίδεται σ' ένα σύστημα είναι θετική

W: το έργο που προσδίδεται σ' ένα σύστημα είναι αρνητικό

αν  $W = 0$  τότε  $\Delta U = Q$

αν  $Q = 0$  τότε  $\Delta U = -W$



$p = \text{σταθερό}$

$$Q = \Delta U + W$$

$$W = p dV$$

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

# 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:

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

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

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

Ο ειδικός όγκος (v) είναι ο λόγος της μάζας ενός συστήματος προς τον όγκο που αυτή καταλαμβάνει.

$$v = V/M$$

Ο ειδικός όγκος είναι το αντίστροφο της πυκνότητας ( $\rho$ ).

# 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), η θερμοκρασία (T), n αριθμός moles, R παγκόσμια σταθερά αερίων:

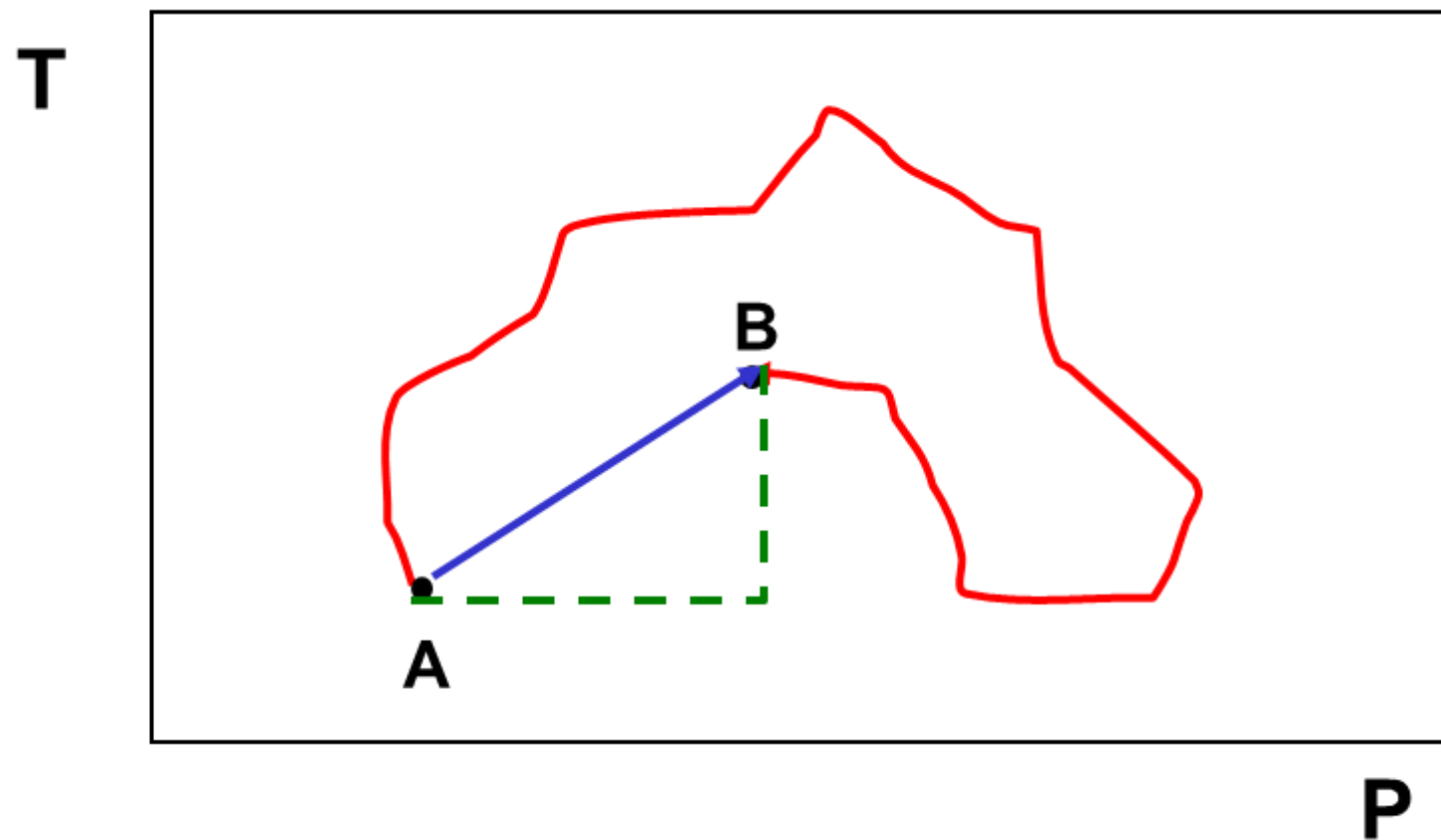
$$R = 1.987 \text{ cal / mol K} = 8.314 \text{ J / mol K}$$

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

$$P v / T = R / M_B$$

# 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.



$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$$H_{1-2} = \int dH = 0$$

$$U_{1-2} = \int dU = 0$$

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)

**Ενθαλπία (H):** Στα ισοζύγια μάζας και ενέργειας θα χρησιμοποιηθεί ο όρος ενθαλπία ο οποίος ορίζεται σαν συνδυασμός δύο μεταβλητών.

$$H = U + PV$$

Για ένα καθαρό συστατικό η ενθαλπία είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης.

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

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

Η ποσότητα ονομάζεται ειδική θερμότητα υπο σταθερή πίεση.

$$\left( \frac{dH}{dT} \right) = c_p$$

# Ενθαλπία (H)

**Ενθαλπία (H):** Στα ισοζύγια μάζας και ενέργειας θα χρησιμοποιηθεί ο όρος ενθαλπία ο οποίος ορίζεται σαν συνδυασμός δύο μεταβλητών.

$$H = U + PV$$

Για ένα καθαρό συστατικό η ενθαλπία είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης.

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

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

Η ποσότητα ονομάζεται ειδική θερμότητα υπο σταθερή πίεση.

0 Συνήθως πολύ μικρός

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

# Ενθαλπία (H)

Όπως και στην εσωτερική ενέργεια δεν υπάρχουν απόλυτες μεταβολές ενθαλπίας. Μπορούν να υπολογιστούν μόνο μεταβολές ενθαλπίας με βάση κάποιες πρότυπες συνθήκες αναφοράς.

Η ενθαλπία στις συνθήκες αναφοράς συμβολίζεται σαν:

$$H_{\text{ref}}$$

$$\Delta H = \left[ (H_2 - H_{\text{ref}}) - (H_1 - H_{\text{ref}}) \right]$$

Τελική κατάσταση

Αρχική κατάσταση

Συνολική μεταβολή από (1) σε (2):  $\Delta H = H_1 - H_2$




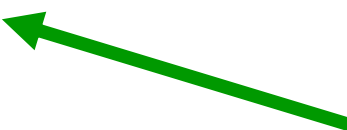
# Ενθαλπία (H)

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = dU + PdV$$

  
Q

$$dH = dQ_p$$


Για σταθερή πίεση  
ο όρος  $VdP = 0$

Η μεταβολή της ενθαλπίας υπό σταθερή πίεση  
είναι ίση με τη μεταβολή της θερμότητας

ή

Ενθαλπία είναι η μεταβολή της ενέργειας σ' ένα  
σύστημα όταν η πίεση είναι σταθερή

# Ενθαλπία (H)

- Η ενέργεια που έχει ένα σύστημα λόγω της κίνησης των μορίων και της πίεσης:  
 $H = U + PV$ . Μετριέται έμμεσα μέσω άλλων μεταβλητών

$$\hat{H} = f(T, P)$$

$$\hat{H}_2 - \hat{H}_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

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

$c_p$  = ειδική θερμότητα  
υπό σταθερή πίεση,  $c_p = f(T)$

συνήθως = 0

- Νόημα έχουν οι διαφορές ενθαλπίας ( $\Delta H$ ) και όχι οι απόλυτες τιμές
- Η ενθαλπία αποτελεί ουσιαστικά έναν άλλο τρόπο έκφρασης της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος όπου σαν ανεξάρτητες μεταβλητές επιλέγονται η θερμοκρασία και η πίεση.
- Η  $U$  μετράει τις θερμοκρασιακές επιδράσεις στην κίνηση των μορίων ενώ η  $H$  τις επιδράσεις θερμοκρασίας και πίεσης.
- Η ενθαλπία χρησιμοποιείται κυρίως στα ισοζύγια ενέργειας ανοικτών συστημάτων όπου υπάρχει ροή υλικών.

# 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.

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

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

ειδική θερμότητα σε σταθερό όγκο

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

ειδική θερμότητα σε σταθερή πίεση

# Ειδική Θερμότητα ( $c_p$ )

Η ειδική θερμότητα μεταβάλλεται με την θερμοκρασία συνήθως εκφράζεται συναρτήσει της θερμοκρασίας με τη μορφή ενός πολυωνύμου, όπως τα ακόλουθα:

$$c_p = a + bT$$

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

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

Όπου 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  $c_p$ .

# Ειδική Θερμότητα ( $c_p$ )

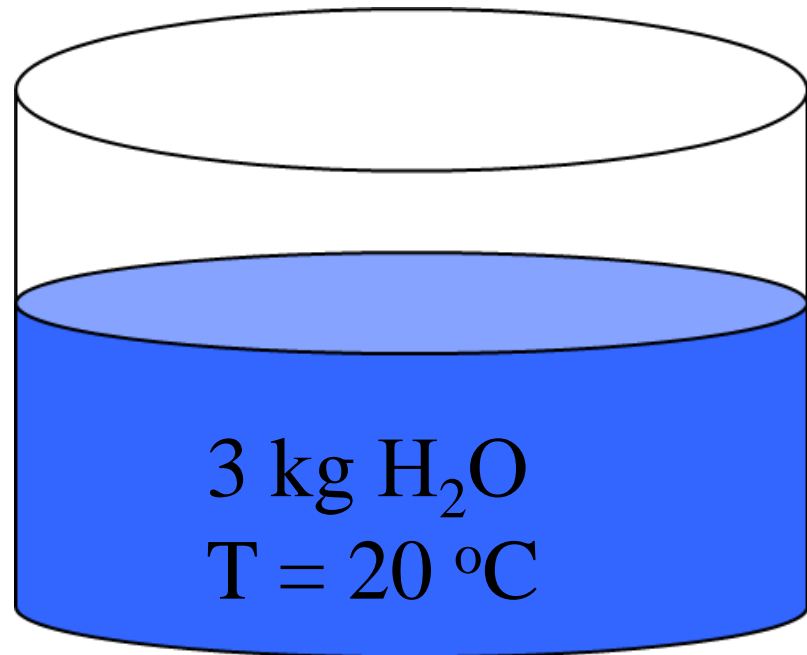
- Εξαρτάται από την εξεταζόμενη ουσία και τη θερμοκρασία
- Εκφράζει το ποσό της θερμότητας που απαιτείται για να υψώσει την θερμοκρασία μιας μονάδας μάζας (1 g) κατά ένα βαθμό ( $1^\circ\text{C}$ ).
- Ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο ( $c_v$ )
  - Για τον υπολογισμό της  $U$
- Ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση ( $c_p$ )
  - Για τον υπολογισμό της  $H$
  - Για κάθε ουσία εκφράζεται ως πολυωνυμική συνάρτηση της θερμοκρασίας
  - Έτσι μπορούμε να υπολογίζουμε τις μεταβολές της ενθαλπίας μιας ουσίας μεταξύ δύο θερμοκρασιών:

$$\hat{H}_2 - \hat{H}_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

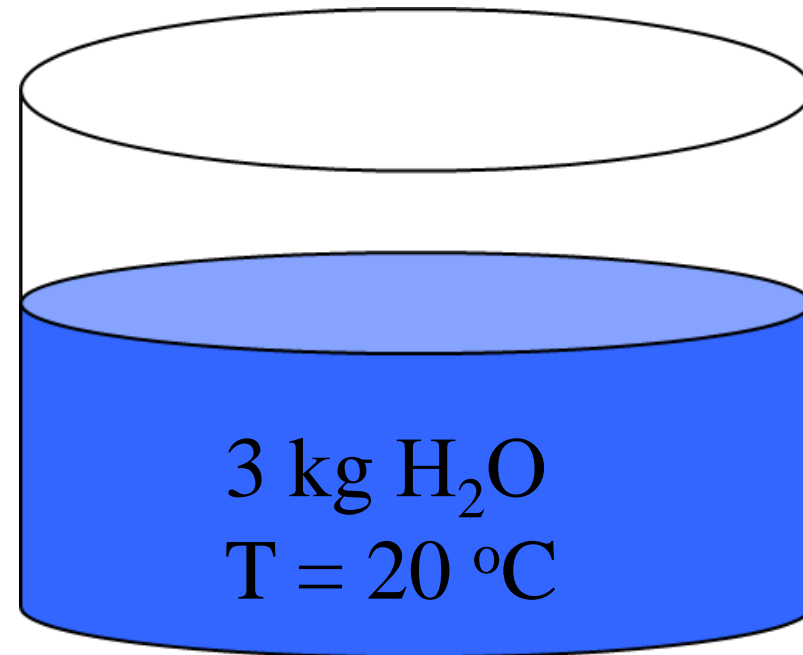
- Για ιδανικά αέρια  $c_p = c_v + R$ , για υγρά και στερεά  $c_p \sim c_v$

# Ειδική Θερμότητα (cp)

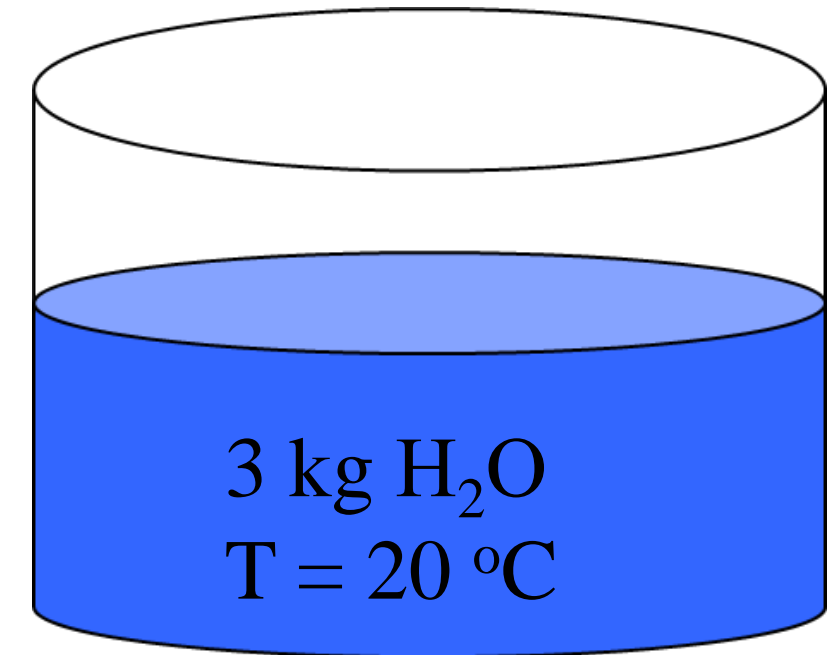
1 kg Cu  
T = 100 °C



1 kg Ξύλο  
T = 100 °C

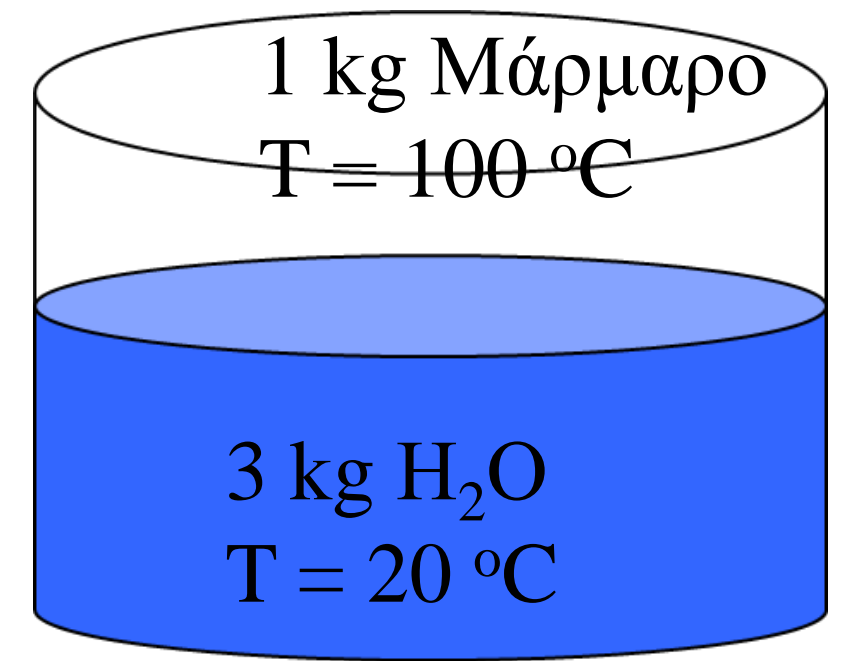
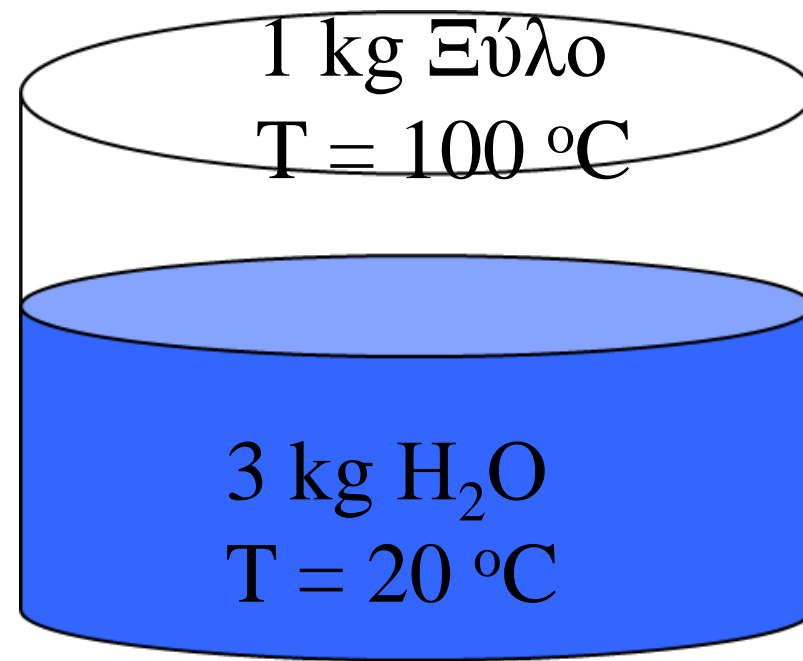
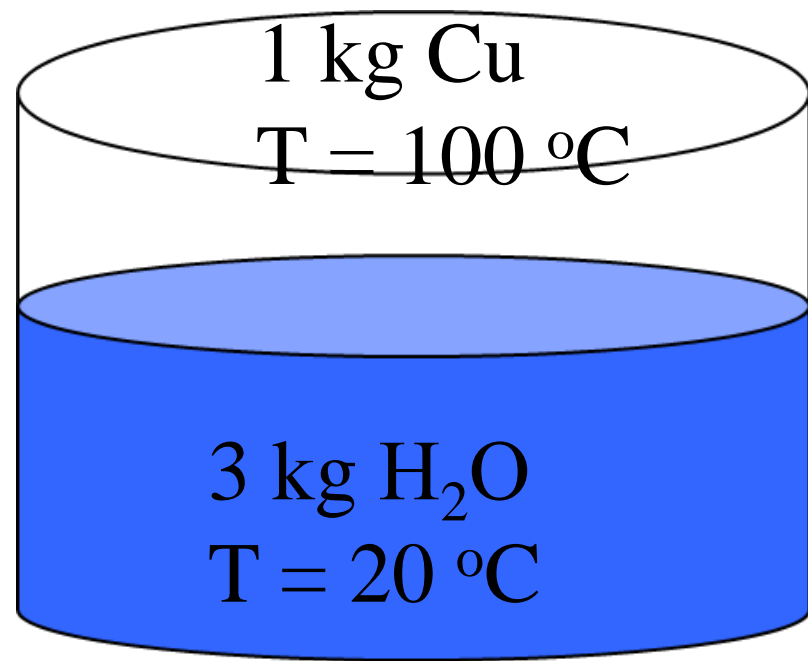


1 kg Μάρμαρο  
T = 100 °C



Τρεις ίδιοι κύβοι από χαλκό, ξύλο και μάρμαρο μάζας 1 kg και θερμοκρασίας 80 °C ρίπτονται μέσα σε τρία ίδια δοχεία με νερό μάζας 3 kg και θερμοκρασίας 20 °C. Η θερμοκρασία σε κάθε δοχείο θα είναι μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας ίδια ή διαφορετική. Υπολογίστε την.

# Ειδική Θερμότητα (cp)



$$Q := m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{pH}_2\text{O}} \cdot (T_2 - T_{1\text{H}_2\text{O}})$$

$$Q := m_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{pCu}} \cdot (T_2 - T_{1\text{Cu}})$$

$$T_{2\text{Cu}} := T_{1\text{H}_2\text{O}} + (T_{1\text{Cu}} - T_{1\text{H}_2\text{O}}) \cdot \frac{m_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{pCu}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{pH}_2\text{O}} - m_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{pCu}}}$$

# Ειδική Θερμότητα (cp)

Η θερμοκρασία μπορεί να είναι εκφρασμένη σε βαθμούς Κελσίου (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 (cp)

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

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

$$1 \text{ cal / g K} = 1 \text{ cal / g K} \times 18 \text{ g/mol}$$

$$1 \text{ cal / g K} = 18 \text{ cal / mol K}$$

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

$$1 \text{ cal / g K} = 1 \text{ cal} \times 4.184 \text{ J/cal} / \text{g K}$$

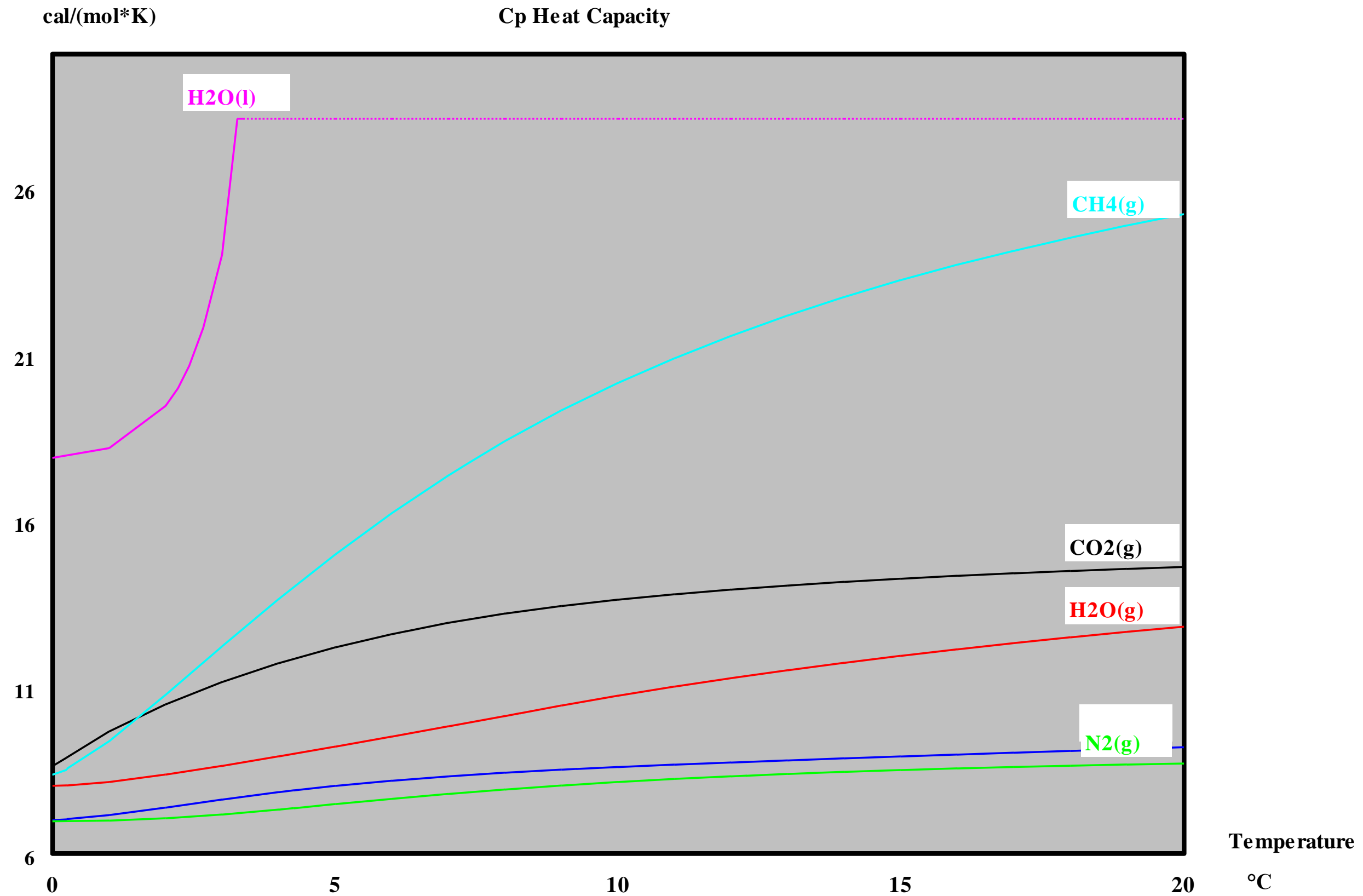
$$1 \text{ cal / g K} = 4.184 \text{ J / g K}$$

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

$$1 \text{ cal / g K} = 4.184 \text{ J / g K} \times 18 \text{ g/mol}$$

$$1 \text{ cal / g K} = 75,312 \text{ cal / mol K}$$

# Ειδική Θερμότητα (cp)



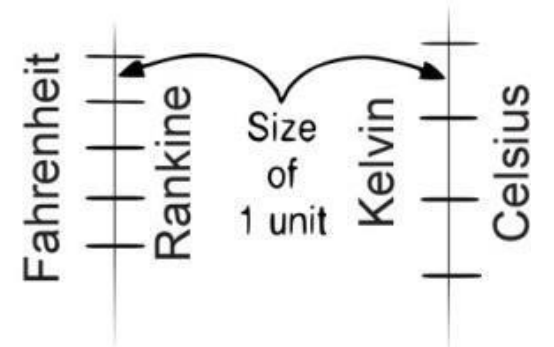
File:

# Ειδική Θερμότητα (cp) και αλλαγές φάσης

Η ειδική θερμότητα μεταβάλλεται με την θερμοκρασία. Στο απόλυτο μηδέν ( $0\text{ K}$ ) η ειδική θερμότητα είναι πάντα μηδέν. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται 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 (εξάτμιση/συμπύκνωση) ή και στερεάς και αέριας κατάστασης (εξαέρωση).

212	672	Σημείο βρασμού του νερού στα 760 mm Hg	373	100
↑ 180				↑ 100
↓ 32	492	Σημείο πήξεως του νερού	273	0
0	460		255	-18
-40	420	$^{\circ}\text{F} = ^{\circ}\text{C}$	233	-40
-460	0	Απόλυτο μηδέν	0	-273



# Ειδική Θερμότητα (cp) και αλλαγές φάσης

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 αλλαγής φάσης (τήξη, εξάτμιση,...).

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.

# Υπολογισμός της Ενθαλπίας χωρίς μεταβολή φάσης

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

$$c_p = a + bT$$

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

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

$$C_p(T) = a + b \cdot T$$

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2)$$

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 αλλαγής φάσης (τήξη, εξάτμιση,...).

# Υπολογισμός της Ενθαλπίας χωρίς μεταβολή φάσης

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

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

$$C_p(T) = a + b \cdot T$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) - \frac{d}{4}(T_2^4 - T_1^4)$$

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

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

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

$$\Delta H := a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) - c \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \frac{d}{3}(T_2^3 - T_1^3)$$

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

# Θέρμανση μετάλλου χωρίς τήξη

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

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

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

Όπου οι συντελεστές είναι:

Σημείο τήξης Al, 933 K					
a	b	c	d	T1 (K)	T2(K)
7,881	$-4,942 \times 10^{-3}$	$-0,989 \times 10^5$	$5,677 \times 10^{-6}$	298,15	933,45
7,588	0	0	0	933,45	2790

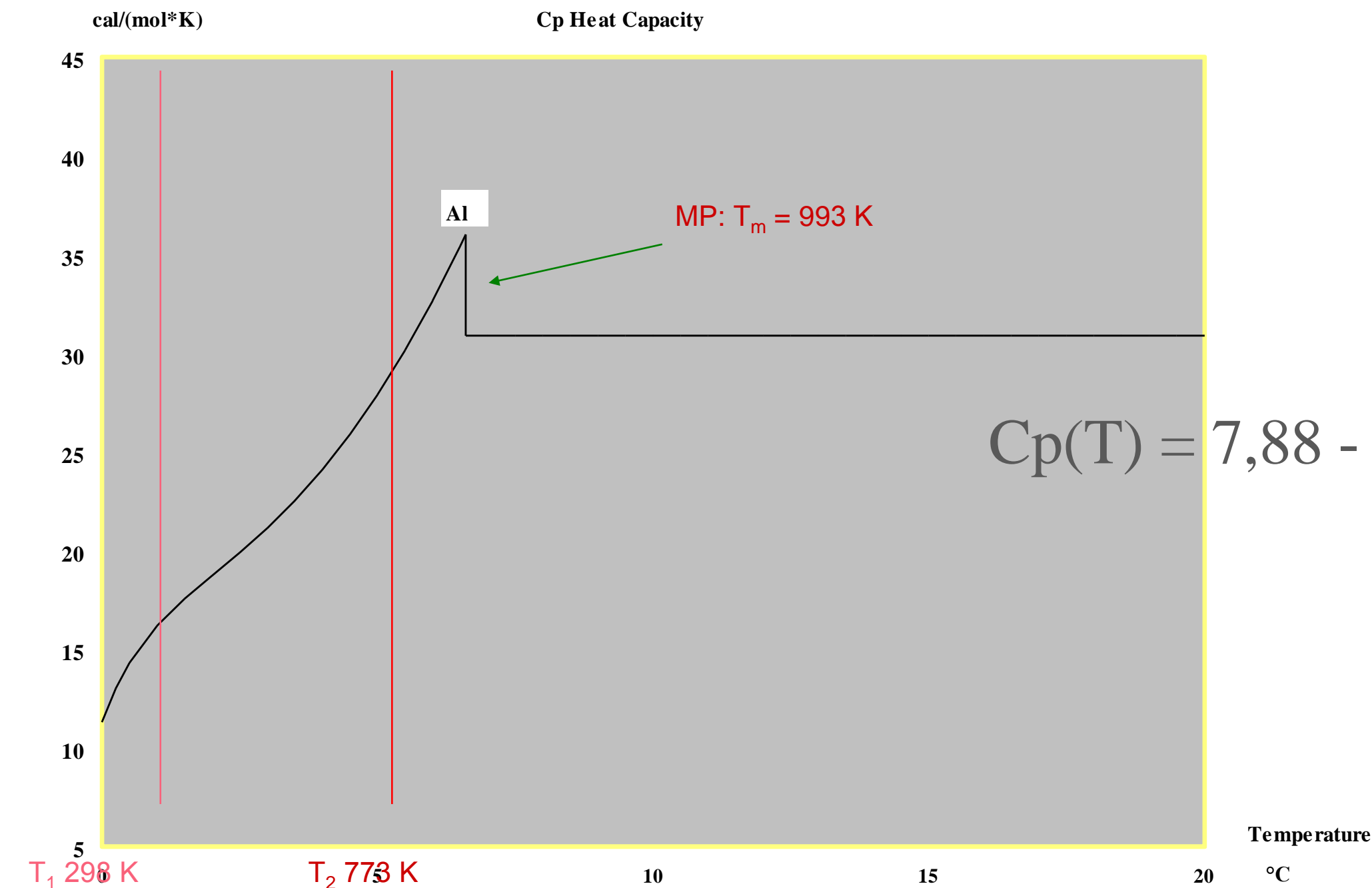
# Θέρμανση μετάλλου χωρίς τήξη

Το σημείο τήξης του Al είναι 933 K.

Άρα δεν συμβαίνει αλλαγή φάσης από τους 298 K στους 773 K.

$$T = 773 \text{ K}, T_{\text{ref}} = 298 \text{ K}$$

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



$$C_p(T) = 7,88 - 4,94 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,99 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 5,67 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$



# Θέρμανση μετάλλου χωρίς τήξη

Το σημείο τήξης του Al είναι 933 K.

Άρα δεν συμβαίνει αλλαγή φάσης από τους 298 K στους 773 K.

$$C_p(T) = 7,88 - 4,94 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,99 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 5,67 \cdot 10^{-6} \cdot T^3$$

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

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

$$T_2 = 773 \text{ K}, T_{\text{ref}} = T_1 = 298 \text{ K}$$

$$\Delta H := a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) - c\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) + \frac{d}{3}(T_2^3 - T_1^3)$$

$$\Delta H = 3.107 \text{ kcal/kmole}$$

# Θέρμανση μετάλλου χωρίς τήξη

Πόση ενέργεια απαιτείται για τη θέρμανση 1000 kg μεταλλικού Al από 25 οC στους 500 οC βαθμούς;

$$n_{\text{Al}} = m_{\text{Al}} / M_{\text{Al}}$$

$$n_{\text{Al}} = (1000 \text{ kg}) / (27 \text{ kg/kmol}) = 37,037 \text{ kmol}$$

$$T_2 = 773 \text{ K}, T_{\text{ref}} = T_1 = 298 \text{ K}$$

$$\Delta H = 3.107 \text{ kcal/kmole}$$

$$\Delta H_{298\text{K}}^{773\text{K}} = 37,037 \text{ kmol Al} \times 3.107 \text{ kcal/kmole Al} = \underline{\underline{115.070 \text{ kcal}}}$$

# Θέρμανση μετάλλου με τήξη

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

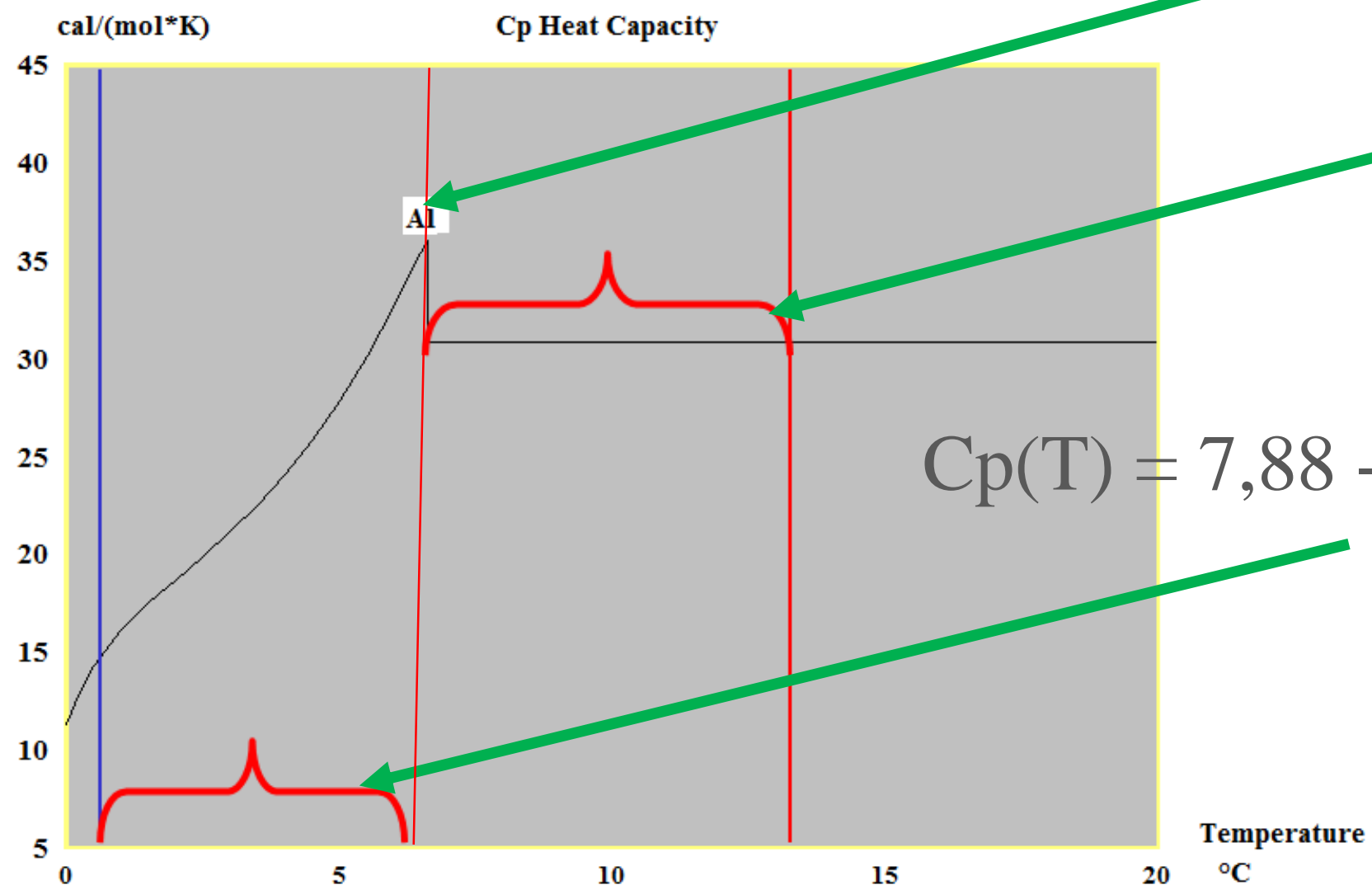
Το σημείο τήξης του Al είναι 933 K.

Άρα συμβαίνει αλλαγή φάσης από τους 298 K στους 1273 K.

Σημείο τήξης: 933 K, Λανθάνουσα ενθαλπία τήξης: 2,5 kcal/mol

$C_p(T) = 7,588$ , για 933 K ως 2790 K

$$C_p(T) = 7,88 - 4,94 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,99 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 5,67 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$



File:  
 $T_1$  298 K

$T_2$  1273 K

# Θέρμανση μετάλλου με τήξη

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

Επομένως η μεταβολή της ενθαλπίας μπορεί να χωριστεί σε 3 όρους:

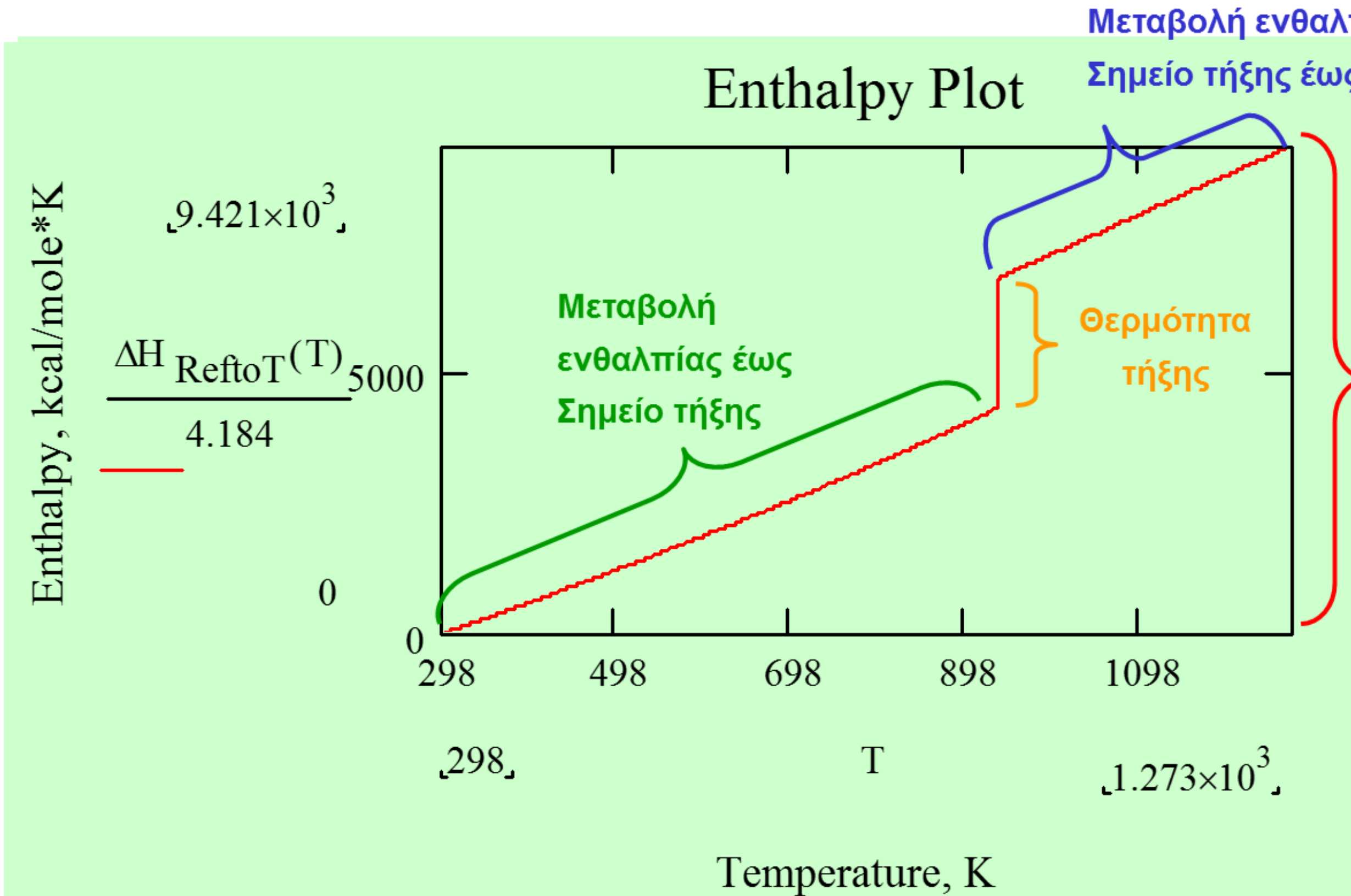
1.  $\Delta H_1$ : η μεταβολή από τη θερμοκρασία 298 K ως το σημείο τήξης των 933 K, με  $C_{p1}$ .
2.  $LH_{Al}$ : η μεταβολή λόγω λανθάνουσας θερμότητας τήξης στη θερμοκρασία 933 K.
3.  $\Delta H_2$ : η μεταβολή από τη θερμοκρασία 933 K ως τη θερμοκρασία 1273 K με  $C_{p2}$ .

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_{p1} dT \quad \Delta H := a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) - c\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) + \frac{d}{3}(T_2^3 - T_1^3) \quad \Delta H = 4.335 \text{ kcal/kmole}$$

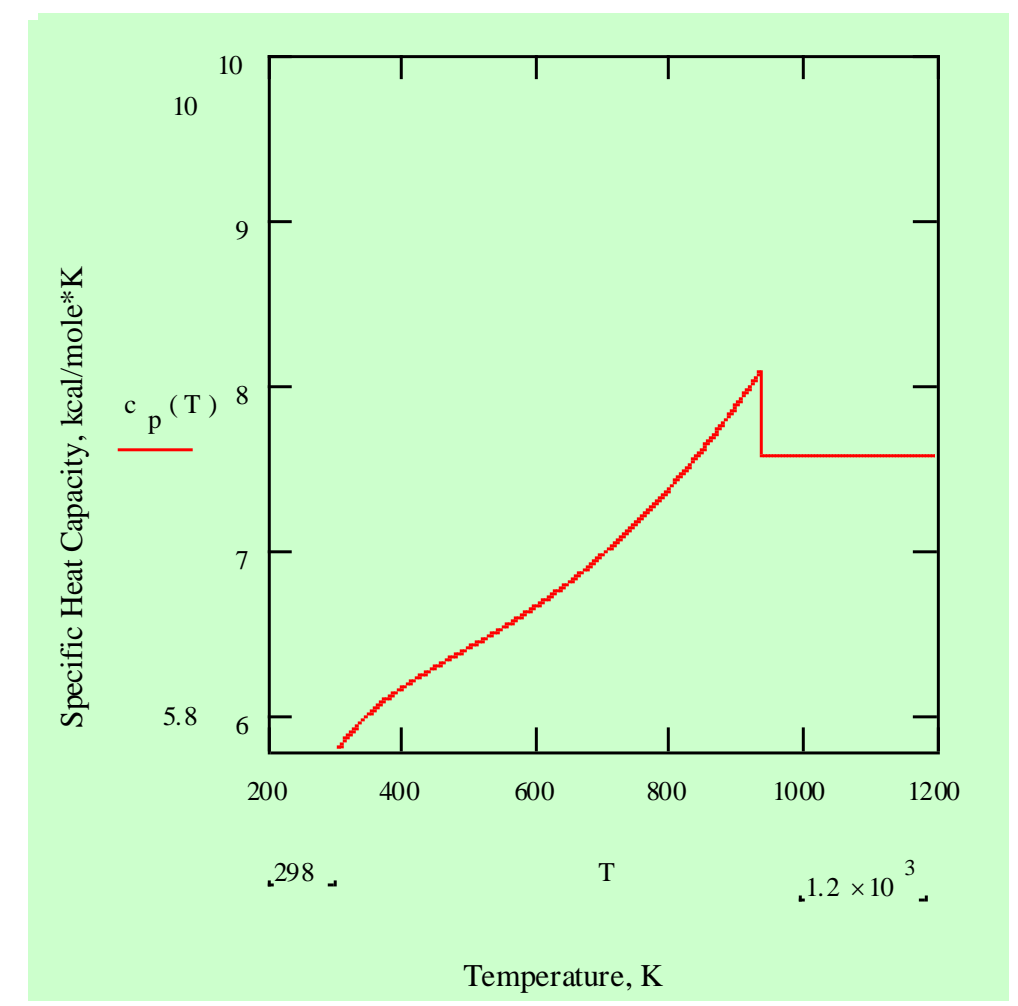
$$\Delta H_2 = \int_{T_2}^{T_3} c_{p2} dT \quad \Delta H_2 = a \cdot (T_3 - T_2) = 7,588 \cdot (1273 - 933) = 2.579 \text{ kcal/kmole}$$

$$LH_{Al}: 2,5 \text{ kcal/mol} \quad \Delta H_{tot} = (\Delta H_1 + \Delta H_2 + LH_{Al}) \cdot n_{Al} = (4.335 + 2.579 + 2.500) \cdot 37,037 = 348.700 \text{ kcal}$$

# Θέρμανση μετάλλου με τήξη



**Συνολική  
Μεταβολή  
Ενθαλπίας**



# Θέρμανση μετάλλου με τήξη – Καύση Άνθρακα

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

Η ενέργεια θα παραχθεί με την καύση άνθρακα σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Η ενέργεια που παράγεται σε kcal/kg C:

$$\Delta H_{\text{Ref}} = -94.000 \text{ kcal/kmol C} \times 1/12 \text{ kmol C/kg C} = -7.833 \text{ kcal/kg C}$$

$$\Delta H_{\text{tot}} = (\Delta H_1 + \Delta H_2 + LH_{\text{Al}}) \cdot n_{\text{Al}} = (4.335 + 2.579 + 2.500) \cdot 37,037 = 348.700 \text{ kcal/t Al}$$

$$\text{Απαιτούμενη μάζα C: } 348.700 \text{ kcal} / 7.833 \text{ kcal/kg C} = 44 \text{ kg C/t Al}$$

# Ενθαλπία Χημικών Αντιδράσεων

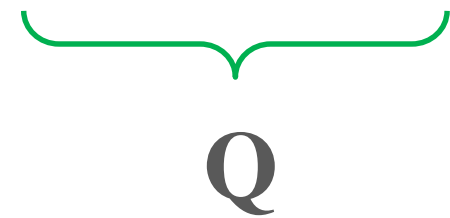
$$H = U + PV$$

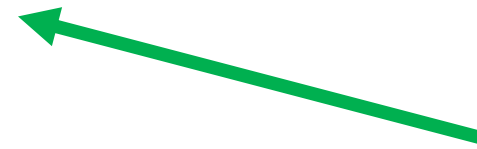
$$dH = dU + PdV + VdP$$

Για σταθερή πίεση ο όρος  $VdP = 0$

$$dH = dU + PdV$$

$$dH = dQ_p$$

  
Q



Η μεταβολή της ενθαλπίας υπό σταθερή πίεση είναι ίση με τη μεταβολή της θερμότητας

Θερμοτονισμός ή μεταβολή της ενθαλπίας μιας χημικής αντίδρασης είναι η ενέργεια που εκλύεται ή απορροφάται εξαιτίας της αντίδρασης και μπορεί να εμφανιστεί σαν θερμότητα, εσωτερική ενέργεια ή άλλη μορφή ενέργειας. Η μεταβολή της ενθαλπίας μιας χημικής αντίδρασης υπό σταθερή πίεση είναι ίση με τη θερμότητα που εκλύεται ή απορροφάται.

Η χημική αντίδραση είναι **εξώθερμη** αν **εκλύεται** θερμότητα.

Η χημική αντίδραση είναι **ενδόθερμη** αν **απορροφάται** θερμότητα.

# Πρότυπη Ενθαλπία Σχηματισμού

Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού μιας χημικής ένωσης,  $\Delta H_f^\circ$  είναι η ενέργεια που εκλύεται ή απορροφάται για να σχηματιστεί η χημική ένωση από τα στοιχεία που την απαρτίζουν στους 25 °C και σε 1 atm ολική πίεση.

Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού των **χημικών στοιχείων** στους 25 °C και σε 1 atm ολική πίεση είναι **μηδέν**

Επομένως η ενθαλπία σχηματισμού (χωρίς αλλαγή φάσης) μιας χημικής ένωσης,  $\Delta H_A$  σε μια θερμοκρασία  $T$ , είναι η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού συν την μεταβολή της ενθαλπίας από την πρότυπη θερμοκρασία  $T_{Ref}$  στη θερμοκρασία  $T$ .

$$\Delta H_A = \Delta H_{fA}^\circ + \int_{T_{Ref}}^T c_{pA} dT$$



# Πρότυπη Ενθαλπία Σχηματισμού

Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού μιας χημικής ένωσης,  $\Delta H_f^\circ$  πχ του  $\text{CO}_2$  (g) υπολογίζεται πειραματικά και η τιμή της βρίσκεται από πίνακες.

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

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



# Πρότυπη Ενθαλπία Χημικής Αντίδρασης

Η πρότυπη ενθαλπία μιας χημικής αντίδρασης,  $\Delta H^\circ_R$  υπολογίζεται από τις πρότυπες ενθαλπίες των προϊόντων και των αντιδρώντων συστατικών πχ έστω η χημική αντίδραση R



Η πρότυπη ενθαλπία της χημικής αντίδρασης R είναι:

$$\Delta H^\circ_R = \left( \sum n_i \Delta H^\circ_{f \text{ προϊόντων}} - \sum n_i \Delta H^\circ_{f \text{ αντιδρώντων}} \right)$$

$$\Delta H^\circ_R = \left[ \left( c \Delta H^\circ_{fC} + d \Delta H^\circ_{fD} \right) - \left( a \Delta H^\circ_{fA} + b \Delta H^\circ_{fB} \right) \right]$$

# Πρότυπη Ενθαλπία Χημικής Αντίδρασης

Η πρότυπη ενθαλπία της καύσης του άνθρακα



$$\Delta H^{\circ}_R = \left[ \left( c \Delta H^{\circ}_{fC} + d \Delta H^{\circ}_{fD} \right) - \left( a \Delta H^{\circ}_{fA} + b \Delta H^{\circ}_{fB} \right) \right]$$

$$\Delta H^{\circ}_{R_1} = \left[ \left( 1 \Delta H^{\circ}_{f\text{CO}_2} \right) - \left( 1 \Delta H^{\circ}_{f\text{C(s)}} + 1 \Delta H^{\circ}_{f\text{O}_2(\text{g})} \right) \right]$$

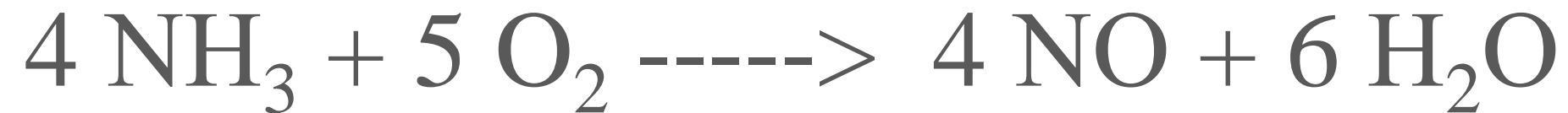
$$\Delta H^{\circ}_{\text{C(s)}} = 0 \quad \Delta H^{\circ}_{\text{O}_2(\text{g})} = 0 \quad \Delta H^{\circ}_{f\text{CO}_2} = -94.052 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_{R_1} = \left[ \left( 1(-94.052 \text{ kcal/mol}) \right) - \left( 1(0 \text{ kcal/mol}) + 1(0 \text{ kcal/mol}) \right) \right]$$

$$\Delta H^{\circ}_{R_1} = -94.052 \text{ kcal/mol}$$

# Πρότυπη Ενθαλπία Χημικών Αντιδράσεων

Πόση είναι η ενθαλπία της παρακάτω αντίδρασης στους 25 °C;  $\Delta H_{\text{Ref}} = ?? \text{kcal/mole}$



Από πίνακες βρίσκουμε:

	<b>NH<sub>3</sub>(g)</b>	<b>O<sub>2</sub>(g)</b>	<b>NO(g)</b>	<b>H<sub>2</sub>O(g)</b>
$\Delta H$ 25 °C, 1 atm				
Kcal/mole	-11,04	0	21,6	-57,8

$$\Delta H^{\circ}_{R_1} = \left[ \left( 4 \Delta H^{\circ}_{f\text{NO}(g)} - 6 \Delta H^{\circ}_{f\text{H}_2\text{O}(g)} \right) - \left( 4 \Delta H^{\circ}_{f\text{NH}_3(g)} + 5 \Delta H^{\circ}_{f\text{O}_2(g)} \right) \right]$$

$$\Delta H^{\circ}_{R_1} = \left[ \left( 4 (21.6 \text{ kcal / mol}) + 6 (-57.8 \text{ kcal / mol}) \right) - \left( 4 (-11.04 \text{ kcal / mol}) + 5 (0 \text{ kcal / mol}) \right) \right]$$

$$\Delta H^{\circ}_{R_1} = - 216.24 \text{ kcal / } 4 - \text{ mol NH}_3(g)$$

$$\Delta H^{\circ}_{R_1} = - 54.06 \text{ kcal / mol NH}_3(g)$$

# Μεταβολή Ενθαλπίας Χωρίς Αντίδραση

$$\Delta H_{out} = \sum_{i=1}^s n_i \Delta \hat{H}_{f,i}^{\circ} + \sum_{i=1}^s n_i \int_{T_{ref}}^{T_{out}} c_{P,i} dT$$

$$\Delta H_{in} = \sum_{i=1}^s n_i \Delta \hat{H}_{f,i}^{\circ} + \sum_{i=1}^s n_i \int_{T_{ref}}^{T_{in}} c_{P,i} dT$$

$$\Delta H_{out} - \Delta H_{in} = \sum_{i=1}^s n_i \int_{T_{in}}^{T_{out}} c_{P,i} dT$$

# Μεταβολή Ενθαλπίας Με Αντίδραση

$$\Delta H_{out} - \Delta H_{in} = \sum_{i=1}^p n_i \Delta \hat{H}_{f,i}^{\circ} + \sum_{i=1}^p n_i \int_{T_{ref}}^{T_{out}} c_{P,i} dT - \sum_{i=1}^r n_i \Delta \hat{H}_{f,i}^{\circ} - \sum_{i=1}^r n_i \int_{T_{ref}}^{T_{in}} c_{P,i} dT$$

προϊόντα

αντιδρώντα

$$\Delta H_{out} - \Delta H_{in} = \sum_{i=1}^p n_i \Delta \hat{H}_{f,i}^{\circ} - \sum_{i=1}^r n_i \Delta \hat{H}_{f,i}^{\circ} + \sum_{i=1}^p n_i \int_{T_{ref}}^{T_{out}} c_{P,i} dT - \sum_{i=1}^r n_i \int_{T_{ref}}^{T_{in}} c_{P,i} dT$$

Πρότυπη θερμότητα  
αντίδρασης ( $\Delta \hat{H}_{rxn}^{\circ}$ )

αισθητή θερμότητα

# Ενθαλπία Αντίδρασης

→ Ενθαλπία αντίδρασης

$$\blacksquare \Delta \hat{H}_{\text{rxn}}(T,P) = \sum \hat{H}_{\text{προϊόντα}} - \sum \hat{H}_{\text{αντιδρώντα}}$$

$$\Delta \hat{H}_{\text{rxn}}(T,P) < 0 \rightarrow \text{εξώθερμη}$$
$$\Delta \hat{H}_{\text{rxn}}(T,P) > 0 \rightarrow \text{ενδόθερμη}$$

→ Πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης

$$\blacksquare \Delta \hat{H}^{\circ}_{\text{rxn}}(T=25^{\circ}\text{C}, P=1 \text{ atm}) = \sum \hat{H}^{\circ}_{\text{προϊόντα}} - \sum \hat{H}^{\circ}_{\text{αντιδρώντα}}$$

→ Ισχύει για:

■ Στοιχειομετρικές αναλογίες

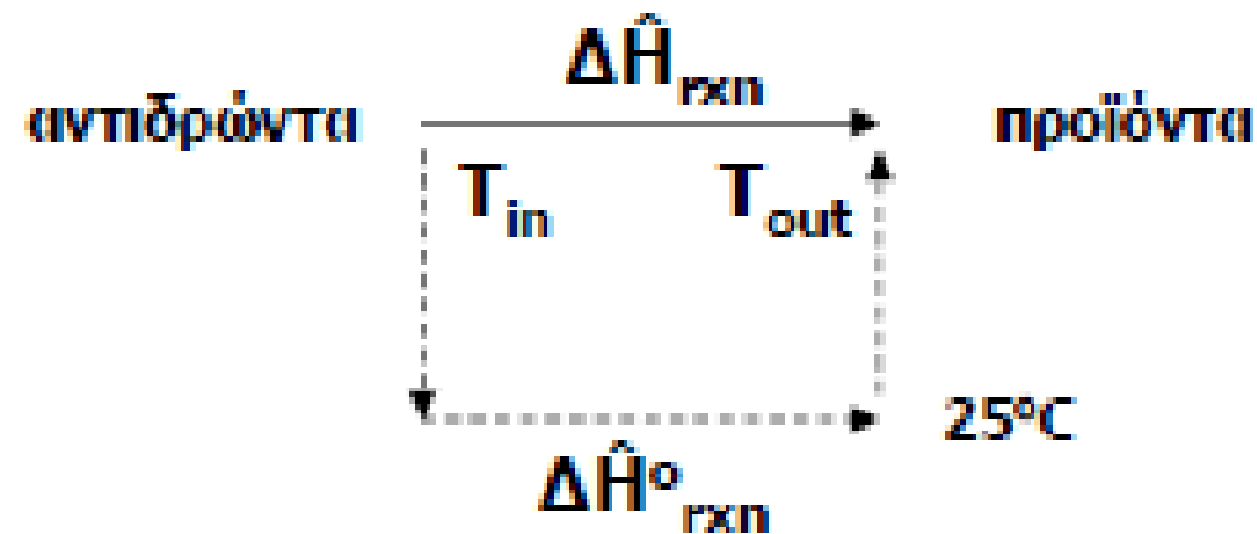
■ Πλήρης αντίδραση

■ Προϊόντα και αντιδρώντα σε ίδιες T, P (Συνήθως  $\Delta \hat{H}_{\text{rxn}} = f(T)$ )

→ Συνήθως δίνεται σε kJ/mol ενός αντιδρώντος ή ενός προϊόντος

# Ισοζύγια Ενέργειας με Χημική Αντίδραση

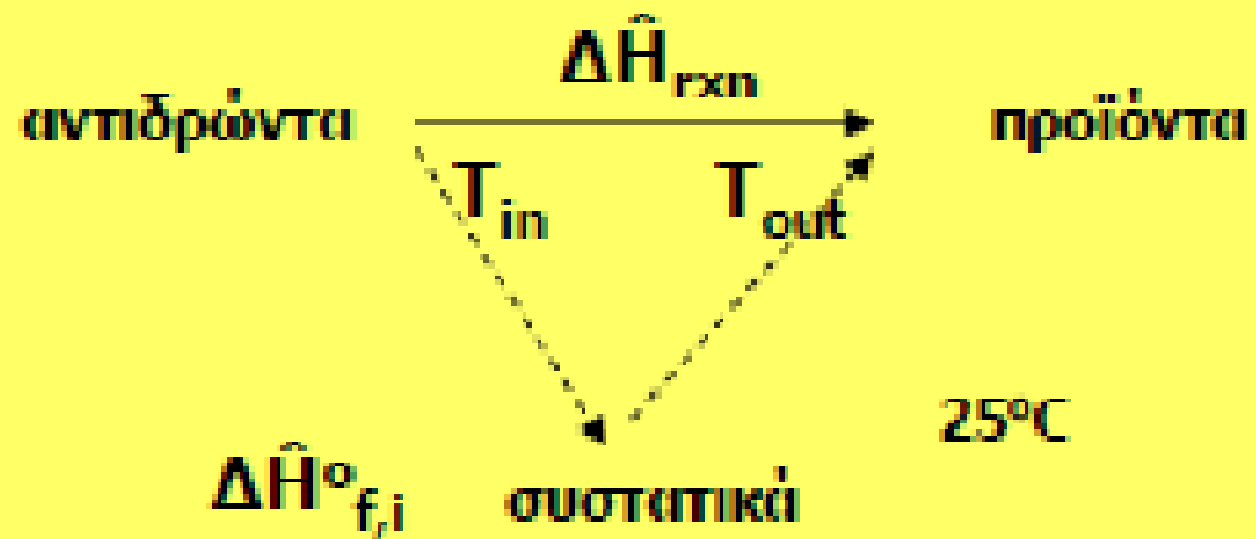
## ■ Υπολογισμοί μέσω ενθαλπίας αντίδρασης



Πρέπει να έχουμε την ενθαλπία αντίδρασης

Όχι πρακτικό για πολλαπλές αντιδράσεις

## ■ Υπολογισμοί μέσω ενθαλπίας σχηματισμού



Αρκεί να έχουμε τις ενθαλπίες σχηματισμού των ουσιών που συμμετέχουν

Αποτελεσματικό για πολλαπλές εξισώσεις

Πιο γενική μέθοδος



# Ενθαλπία Χημικών Αντιδράσεων σε Τ≠Τπρότυπες

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (R) = \Delta H^o_R + \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (\text{προϊόντων}) - \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (\text{αντιδρώντων})$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T \text{ προϊόντων} = \sum n_i \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T f \text{ προϊόντων}$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T f \text{ προϊόντος } A_i = \int_{T_{\text{Ref}}}^T c_{pA_i} dT$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T \text{ αντιδρώντων} = \sum n_j \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T f \text{ αντιδρώντων}$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T f \text{ αντιδρώντος } A_j = \int_{T_{\text{Ref}}}^T c_{pA_j} dT$$

# Ενθαλπία Χημικών Αντιδράσεων σε $T \neq T_{\text{πρότυπες}}$

Η μεταβολή της ενθαλπίας μιας χημικής αντίδρασης,  $\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T$



$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (R) = \underbrace{\Delta H^{\circ}_R}_{\text{Πρότυπη θερμότητα αντίδρασης}} + \underbrace{\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (\text{προϊόντων}) - \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (\text{αντιδρώντων})}_{\text{Αισθητή θερμότητα}}$$

Πρότυπη θερμότητα αντίδρασης  $\Delta H^{\circ}_{\text{rxn}}$

Αισθητή θερμότητα

$$\Delta H^{\circ}_R = \left[ \left( c \Delta H^{\circ}_{fC} + d \Delta H^{\circ}_{fD} \right) - \left( a \Delta H^{\circ}_{fA} + b \Delta H^{\circ}_{fB} \right) \right] \quad \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_{fC} = \int_{T_{\text{Ref}}}^T c_{pC} dT$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_{\text{προϊόντων}} = c \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_{fC} + d \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_{fD} \quad \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_{fD} = \int_{T_{\text{Ref}}}^T c_{pD} dT$$

# Ενθαλπία Χημικών Αντιδράσεων σε $T \neq T_{\text{πρότυπες}}$

Η μεταβολή της ενθαλπίας μιας χημικής αντίδρασης,  $\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T$



υπολογίζεται ως εξής:

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T \text{ αντιδρώντων} = a\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_{fA} + b\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_{fB}$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_{fA} = \int_{T_{\text{Ref}}}^T c_{pA} dT$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_{fB} = \int_{T_{\text{Ref}}}^T c_{pB} dT$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (R) = \left[ \left( c \Delta H^{\circ}_{fC} + d \Delta H^{\circ}_{fD} \right) - \left( a \Delta H^{\circ}_{fA} + b \Delta H^{\circ}_{fB} \right) \right] +$$

$$\left[ \left( c \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_{fC} + d \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_{fD} \right) - \left( a \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_{fA} + b \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_{fB} \right) \right]$$

# Ενθαλπία Χημικών Αντιδράσεων σε $T \neq T_{\text{πρότυπες}}$

Η μεταβολή της ενθαλπίας μιας χημικής αντίδρασης,  $\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T$



υπολογίζεται ως εξής:

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (R) = \left[ \left( c \Delta H_{fC}^{\circ} + d \Delta H_{fD}^{\circ} \right) - \left( a \Delta H_{fA}^{\circ} + b \Delta H_{fB}^{\circ} \right) \right] +$$
$$\left[ \left( c \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_{fC} + d \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_{fD} \right) - \left( a \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_{fA} + b \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_{fB} \right) \right]$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (R) = \left[ \left( c \Delta H_{fC}^{\circ} + d \Delta H_{fD}^{\circ} \right) - \left( a \Delta H_{fA}^{\circ} + b \Delta H_{fB}^{\circ} \right) \right] +$$
$$\left[ \left( c \int_{T_{\text{Ref}}}^T c_{pC} dT + d \int_{T_{\text{Ref}}}^T c_{pD} dT \right) - \left( a \int_{T_{\text{Ref}}}^T c_{pA} dT + b \int_{T_{\text{Ref}}}^T c_{pB} dT \right) \right]$$

Σε περίπτωση που σημειώνεται μεταβολή φάσης πρέπει να υπολογιστεί και η λανθάνουσα θερμότητα αλλαγής φάσης.

# Ενθαλπία Χημικών Αντιδράσεων σε Τ≠πρότυπες

Πόση είναι η ενθαλπία της παρακάτω αντίδρασης στους 773 K;



	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)	CH <sub>4</sub> (g)
ΔH 25 °C, 1 atm				
Kcal/mole	-94,052	0	-57,798	-17,889

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (R) = \underline{\Delta H^{\circ}_R} + \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (\text{προϊόντων}) - \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (\text{αντιδρώντων})$$

$$\Delta H^{\circ}_R = \left[ (c \Delta H^{\circ}_{fC} + d \Delta H^{\circ}_{fD}) - (a \Delta H^{\circ}_{fA} + b \Delta H^{\circ}_{fB}) \right]$$

$$\Delta H^{\circ}_R = \left[ (2 \Delta H^{\circ}_{f\text{H}_2\text{O}} + 1 \Delta H^{\circ}_{f\text{CH}_4}) - (1 \Delta H^{\circ}_{f\text{CO}_2} + 4 \Delta H^{\circ}_{f\text{H}_2}) \right]$$

$$\Delta H^{\circ}_R = [(2(-57.798) + 1(-17.889)) - (1(-94.052) + 4(0))] \text{kcal/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_R = -39433 \text{cal/mol}$$

# Ενθαλπία Χημικών Αντιδράσεων σε $T \neq$ πρότυπες

Πόση είναι η ενθαλπία της παρακάτω αντίδρασης στους 773 K;



$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (R) = \Delta H^o_R + \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (\text{προϊόντων}) - \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (\text{αντιδρώντων})$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T \text{ προϊόντων} = c \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T fC + d \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T fD$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T fC = \int_{T_{\text{Ref}}}^T c_{pC} dT$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T fD = \int_{T_{\text{Ref}}}^T c_{pD} dT$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T \text{ προϊόντων} = 2 \Delta H_{298 \text{ K}}^{773 \text{ K}} f_{\text{H}_2\text{O}} + 1 \Delta H_{298 \text{ K}}^{773 \text{ K}} f_{\text{CH}_4}$$

$$\Delta H_{298 \text{ K}}^{773 \text{ K}} f_{\text{H}_2\text{O}} = \int_{298 \text{ K}}^{773 \text{ K}} c_{p\text{H}_2\text{O}} dT$$

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

$$\Delta H_{298 \text{ K}}^{773 \text{ K}} f_{\text{H}_2\text{O}} = 4121.75 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{298 \text{ K}}^{773 \text{ K}} f_{\text{CH}_4} = \int_{298 \text{ K}}^{773 \text{ K}} c_{p\text{CH}_4} dT$$

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

$$\Delta H_{298 \text{ K}}^{773 \text{ K}} f_{\text{CH}_4} = 5554.47 \text{ cal/mol}$$

# Ενθαλπία Χημικών Αντιδράσεων σε $T \neq$ πρότυπες

Πόση είναι η ενθαλπία της παρακάτω αντίδρασης στους 773 K;



$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (R) = \Delta H^{\circ}_R + \underbrace{\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (\text{προϊόντων}) - \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (\text{αντιδρώντων})}$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T \text{ προϊόντων} = c \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T fC + d \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T fD$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T fC = \int_{T_{\text{Ref}}}^T c_{pC} dT$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T fD = \int_{T_{\text{Ref}}}^T c_{pD} dT$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T \text{ προϊόντων} = 2 \Delta H_{298K}^{773K} f_{\text{H}_2\text{O}} + 1 \Delta H_{298K}^{773K} f_{\text{CH}_4}$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T \text{ προϊόντων} = 2 \times 4121.75 + 1 \times 5554.47 = 13797.97 \text{ cal/mol}$$

# Ενθαλπία Χημικών Αντιδράσεων σε $T \neq$ πρότυπες

Πόση είναι η ενθαλπία της παρακάτω αντίδρασης στους 773 K;



$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (R) = \Delta H^{\circ}_R + \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (\text{προϊόντων}) - \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (\text{αντιδρώντων})$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T \text{ αντιδρώντων} = a \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_{fA} + b \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_{fB}$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_{fA} = \int_{T_{\text{Ref}}}^T c_{pA} dT$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_{fB} = \int_{T_{\text{Ref}}}^T c_{pB} dT$$

$$\Delta H_{298K}^{773K}_{f\text{CO}_2} = \int_{298K}^{773K} c_{p\text{CO}_2} dT$$

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

$$\Delta H_{298K}^{773K}_{f\text{CO}_2} = 5111.52 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{298K}^{773K}_{f\text{H}_2} = \int_{298K}^{773K} c_{p\text{H}_2} dT$$

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

$$\Delta H_{298K}^{773K}_{f\text{H}_2} = 3304.36 \text{ cal/mol}$$



# Ενθαλπία Χημικών Αντιδράσεων σε $T \neq$ πρότυπες

Πόση είναι η ενθαλπία της παρακάτω αντίδρασης στους 773 K;



$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (R) = \Delta H^{\circ}_R + \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (\text{προϊόντων}) - \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (\text{αντιδρώντων})$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T \text{ αντιδρώντων} = a \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_{fA} + b \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_{fB}$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_{fA} = \int_{T_{\text{Ref}}}^T c_{pA} dT$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_{fB} = \int_{T_{\text{Ref}}}^T c_{pB} dT$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T \text{ αντιδρώντων} = 1 \Delta H_{298K}^{773K}_{f\text{CO}_2} + 4 \Delta H_{298K}^{773K}_{f\text{H}_2}$$

$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T \text{ προϊόντων} = 1 \times 5111.52 + 4 \times 3304.36 = 18328.96 \text{ cal/mol}$$

# Ενθαλπία Χημικών Αντιδράσεων σε Τ≠πρότυπες

Πόση είναι η ενθαλπία της παρακάτω αντίδρασης στους 773 K;



$$\Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (R) = \Delta H^o_R + \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (\text{προϊόντων}) - \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T (\text{αντιδρώντων})$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{T_{\text{Ref}}}^T_R &= -39443 \text{ cal/mol} + 13797.97 \text{ cal/mol} - 18328 \text{ cal/mol} \\ &= -43973 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$