



Сагоревање М



Топлотни ефекти хемијских реакција



- Све хемијске реакције су праћене **ЕМИСИЈОМ** (ОСЛОБАЂАЊЕМ) или **АПСОРЦПИЈОМ** (УПИЈАЊЕМ) топлоте.
- Топлота коју систем **ОДАЈЕ** се сматра **НЕГАТИВНОМ**, а коју систем **ПРИМА** сматра се **ПОЗИТИВНОМ**.
- **ЕГЗОТЕРМНА** реакција **СТВАРА** (одаје) топлоту (пример: сагоревање).
- **ЕНДОТЕРМНА** реакција **ТРОШИ** (прима) топлоту (пример дисоцијација продуката сагоревања).



Топлотни ефекти хемијских реакција (услови)



- У зависности од услова под којима се реакција одвија разликују се топлотни ефекти при:
 - константном притиску (изобарски) и $q_p = (\Delta H)_{p,T}$
 - константној запремини (изохорски). $q_V = (\Delta U)_{V,T}$
- Увек се сматра да је почетна температура реактанта једнака крајњој температури производа реакције (значи да је процес изотермски)!!!



Стандардни топлотни ефекат хемијске реакције



- Дефинисан је као промена енталпије система када се реакција одвија на притиску $101,325 \text{ kPa}$ (од 1982. према IUPAC-у стандардни притисак је 100 kPa), при чему су на почетку реактанти, а на крају производи реакције на истој изабраној стандардној температури.
- У хемији је стандардна температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298 K).



Топлота/енталпија формирања (настајања) против Топлоте/енталпије реакције



Топлота настајања је промена енталпије када један мол једињења настаје од његових саставних елемената.

Топлота реакције је нето количина енергије коју треба довести или која се ослободи за време хемијске реакције.

Даје промену енталпије за време настајања једињења.
За елементе у референтним (стандардним) стањима једнака је 0.

Даје количину топлоте која је или доведена или одведена из система за време хемијске реакције.

$$\Delta H_f^0 = \sum \Delta H_{f(\text{proizvoda})}^0 - \sum \Delta H_{f(\text{reaktanata})}^0$$

$$\Delta H_{\text{reakcije}}^0 = \sum \Delta H_{\text{raskinute veze(reaktanti)}}^0 - \sum \Delta H_{\text{nastale veze(proizvodi reakcije)}}^0$$



Топлота сагоревања

- Назив за топлотни ефекат одређене хемијске реакције – брзе оксидације (САГОРЕВАЊЕ), али с предзнаком (+) (зато што се та количина топлоте доводи продуктима сагоревања који се даље користе за предају топлоте или се користи њихова кинетичка енергија).
- Практично, то је **ГОРЊА ТОПЛОТНА МОЋ** горива!



Термохемијски закони

- **Lavoize-Laplace-ов закон:**

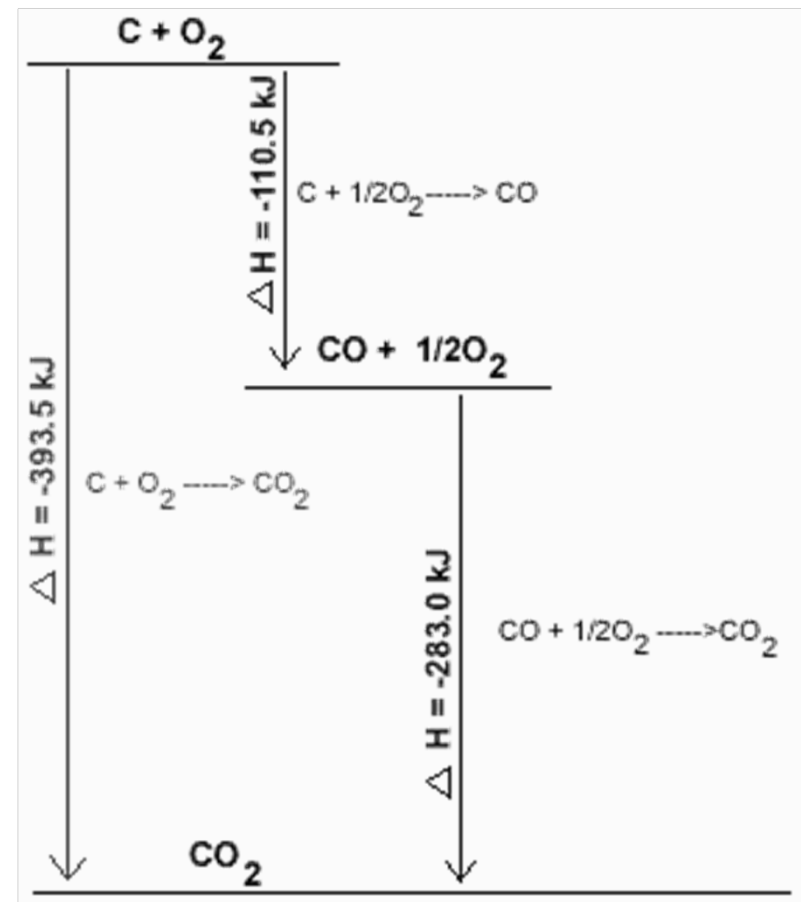
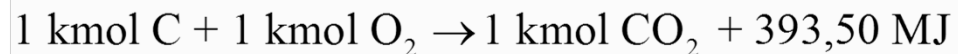
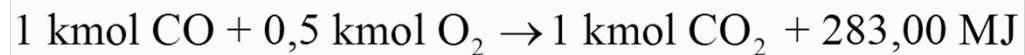
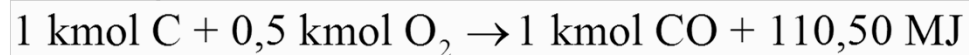
Енергија коју је потребно довести да би се молекули разградили на атоме, једнака је енергији која се добије када се исти атоми поново вежу у исти молекул. Последица тога је да су **термохемијске реакције ПОВРАТНЕ!**

- **Hess-ов закон:**

Количина топлоте која се ослободи при некој хемијској реакцији при константном притиску не зависи од међупроцеса кроз које реакција пролази, већ зависи само од почетног и крајњег стања. Последица тога је да се термохемијске **ЈЕДНАЧИНЕ МОГУ САБИРАТИ И ОДУЗИМАТИ!**



Несс-ов закон (сагоревање угљеника)





Hess-ov zakon (графички приказ)

Хесов закон адитивности енталпија

Енталпија не зависи од пређеног пута система, већ само од почетног и крајњег стања!

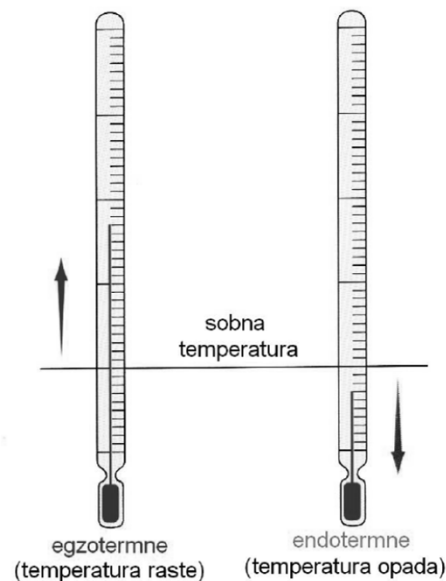
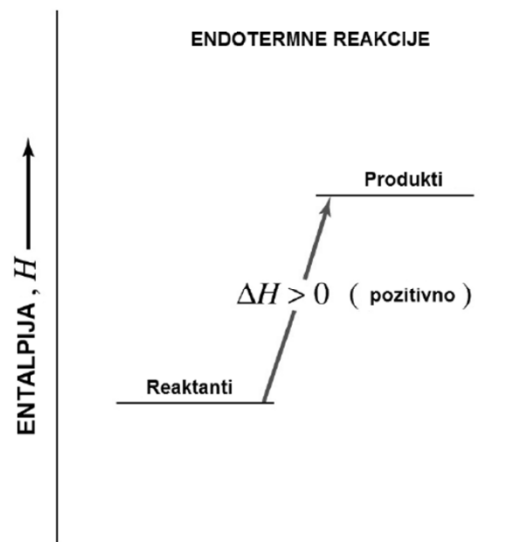
$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$



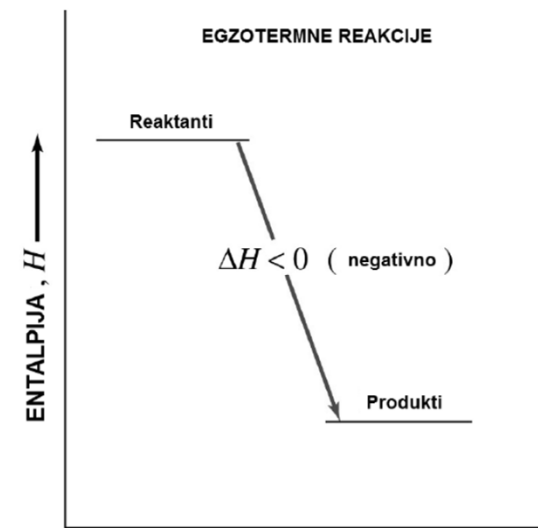
Егзотермне и ендотермне реакције



- Ендотермне – систем прима топлоту, $\Delta H > 0$ (+)



- Егзотермне – систем одаје топлоту, $\Delta H < 0$ (-)





Егзотермне и ендотермне реакције како се испољавају



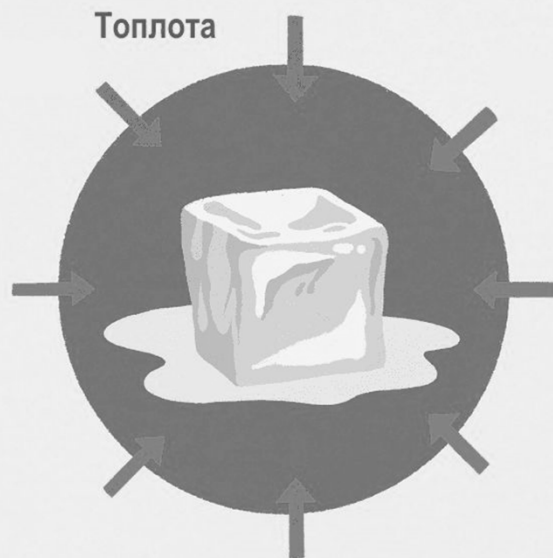
Ендотермна	Егзотермна
топлота се апсорбује (осећа се хладно)	топлота се ослобађа (осећа се топло)
енергија мора бити додата да се реакција деси	реакција се дешава спонтано
поремећај се смањује ($\Delta S < 0$)	повећава се ентропија ($\Delta S > 0$)
повећање енталпије (+ ΔH)	смањење енталпије (- ΔH)



Егзотермне и ендотермне реакције

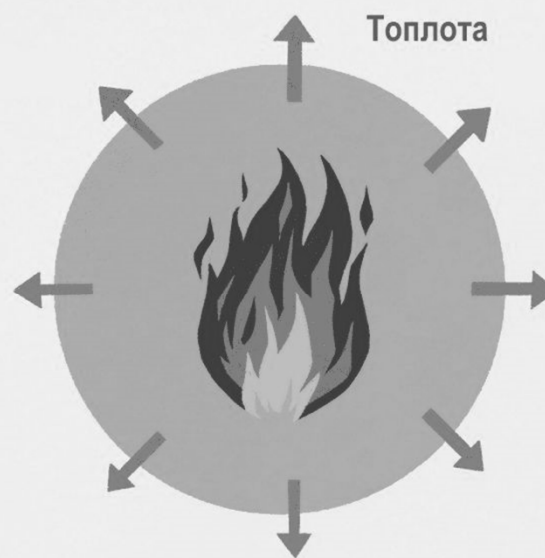
Ендотермске и егзотермске реакције

Енергија се одржава у хемијским реакцијама.
Укупна енергија система је иста пре и после реакције



ЕНДОТЕРМСКЕ

Ендотермска реакција је хладнија од околине



ЕГЗОТЕРМСКЕ

Егзотермска реакција је топлија од околине



Системи у термохемији/термодинамици





Предзнак за величине система

Позитиван (+)	као резултат промене ПОВЕЋАВА СЕ унутрашња енергија система (систем прима енергију, рад, топлоту)
Негативан (-)	као резултат промене СМАЊУЈЕ СЕ унутрашња енергија система (систем одаје енергију, рад, топлоту)



Унутрашња енергија

- Унутрашња енергија (U) система је збир свих потенцијалних и кинетичких енергија свих компоненти система.
- Обухвата: сва кретања молекула (транслаторно, ротационо, вибрационо), енергије свих језгара, свих електрона (и кинетичке и потенцијалне), енергије веза...
- **Зависи од: температуре, врсте честица и њихове количине.**
- Никад не знамо праву вредност унутрашње енергије система – сувише компликована за рачунање, скоро немогућа за мерење. **Може се мерити само промена унутрашње енергије при промени стања, ΔU**
- ΔU – промена унутрашње енергије система током времена тј. приликом дешавања неког процеса:

$$\Delta U = U_{\text{крајња}} - U_{\text{почетна}}$$



Први закон термодинамике (примена на хемијске реакције)



- Систем размењује енергију са околином на два начина: као **ТОПЛОТУ** и као **РАД**.
- Када систем пролази кроз физичку и хемијску промену, промена унутрашње енергије је једнака топлотној енергији коју систем отпушта или прима плус рад који систем врши или се врши над системом:

$$\Delta U = Q + W \Rightarrow Q = \Delta U - W$$



Први закон термодинамике (примена на хемијске реакције)

- Енталпија је топлотна енергија која се размењује између система и околине при константном притиску:

$$H = U + PV$$

- Она је функција стања система и НЕМОГУЋЕ је мерити њену АПСОЛУТНУ ВРЕДНОСТ, већ само њену ПРОМЕНУ:

$$\Delta H = \Delta(U + PV)$$



Први закон термодинамике (примена на хемијске реакције)



- За константан притисак (најчешћи случај код хемијских реакција) биће:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

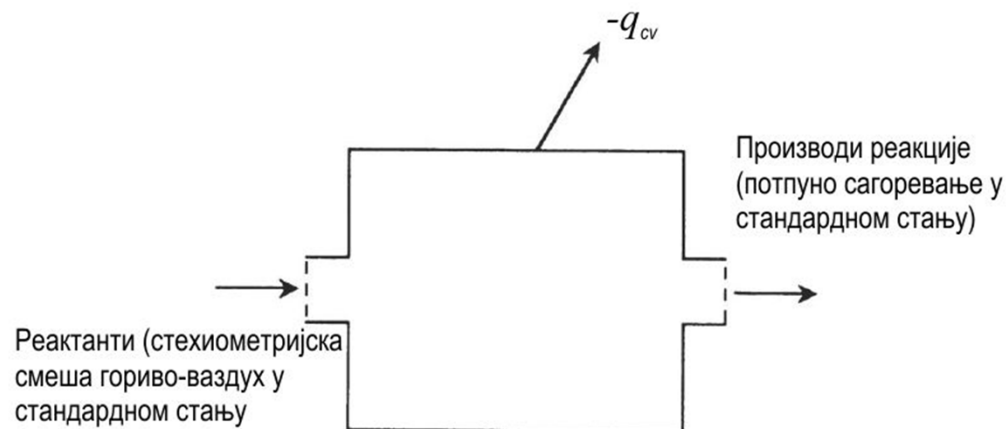
- За велику већину хемијских реакција запремински рад ($P-V$) је мали тако да је промена енталпије практично једнака промени унутрашње енергије:

$$\Delta H = \Delta U$$



Енталпија сагоревања и топлотне моћи

- Познавање енталпија мешавина реактаната и мешавина производа реакције омогућава дефинисање енталпије реакције, тј. у случају реакција сагоревања – енталпије сагоревања!

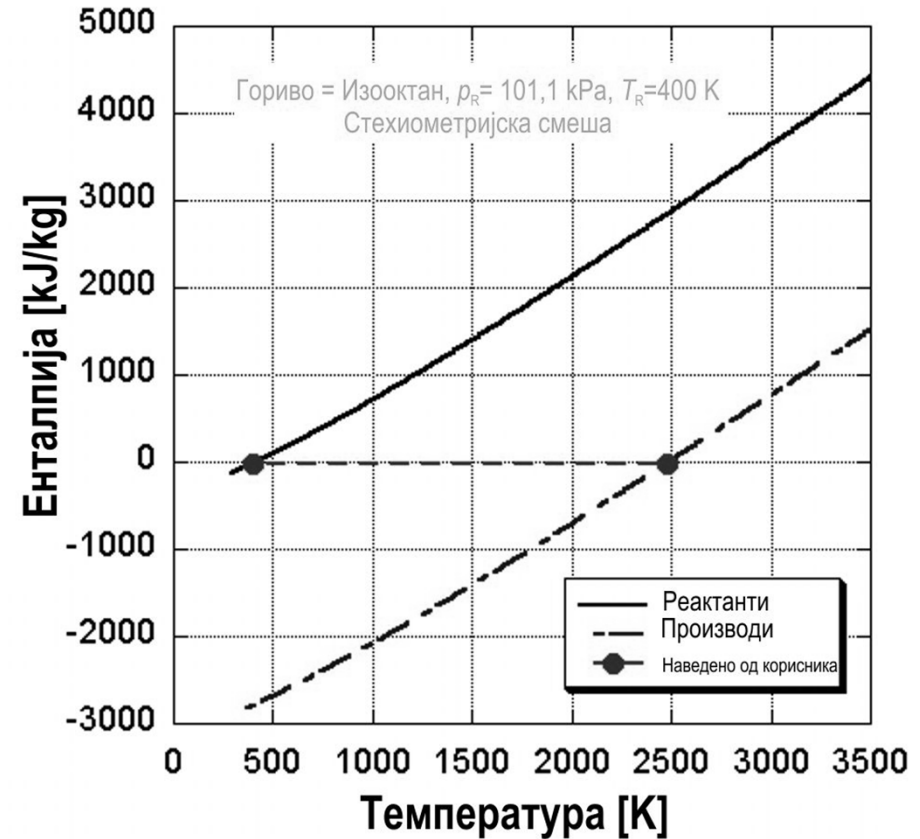
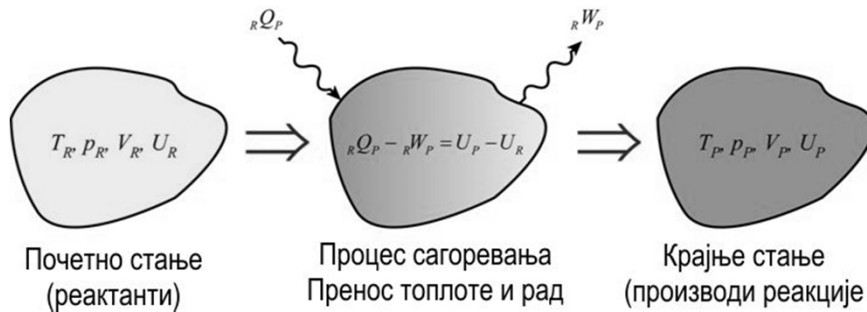


$$q_{cv} = h_{iz} - h_{ul} = h_{\text{proizvoda}} - h_{\text{reaktanata}} = \Delta h_R$$



Промена енталпије у процесу сагоревања

Први закон Термодинамике за затворен систем који реагује





Физичке и физичко-хемијске појаве у процесу сагоревања



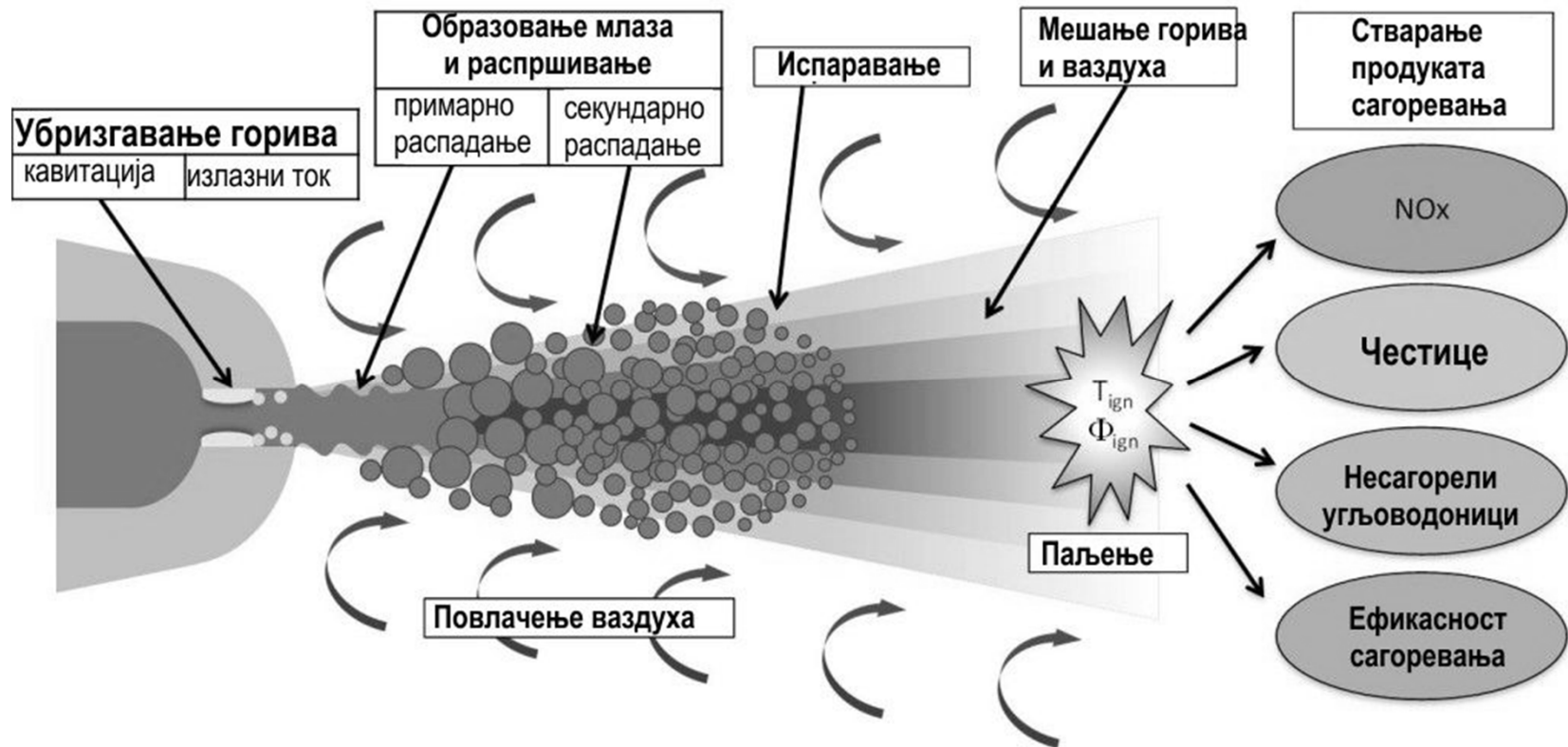
Шта све обухвата сагоревање?

- динамику струјања горива и оксидатора,
- процес преноса топлоте,
- процес преноса масе,
- промену фаза (топљење, испаравање, кондензација),
- хемијску кинетику.



✓...

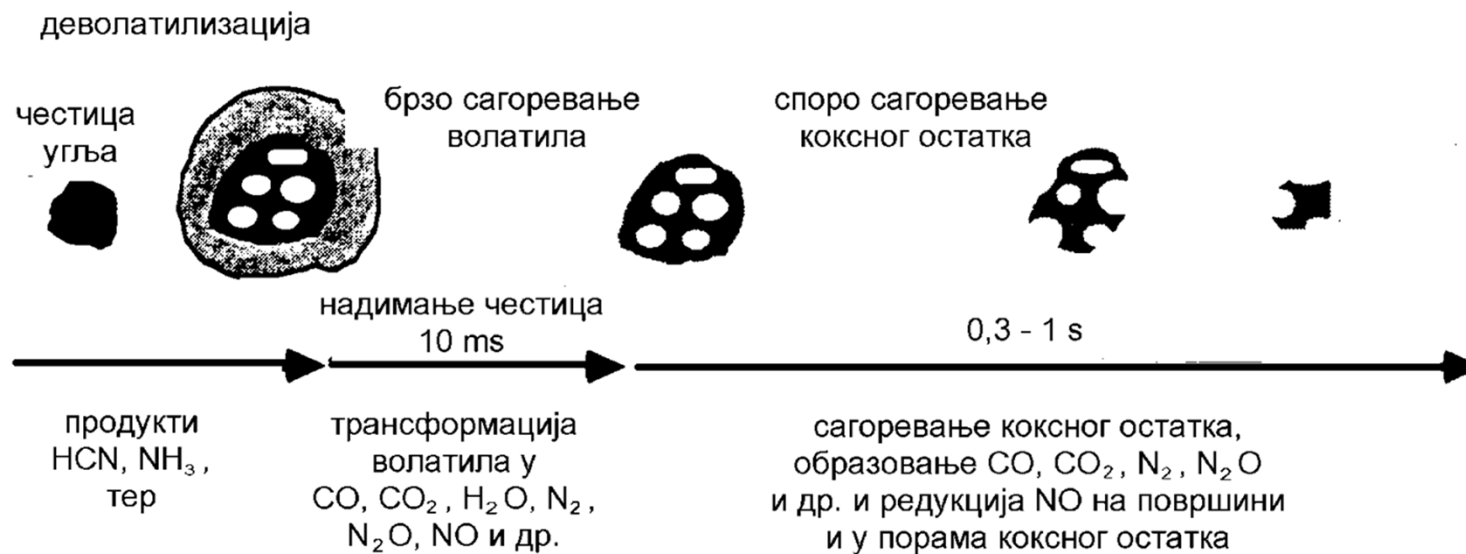
Сагоревање течног горива





✓...

Сагоревање чврстог горива





Кључни механизми мешања горива и оксидатора

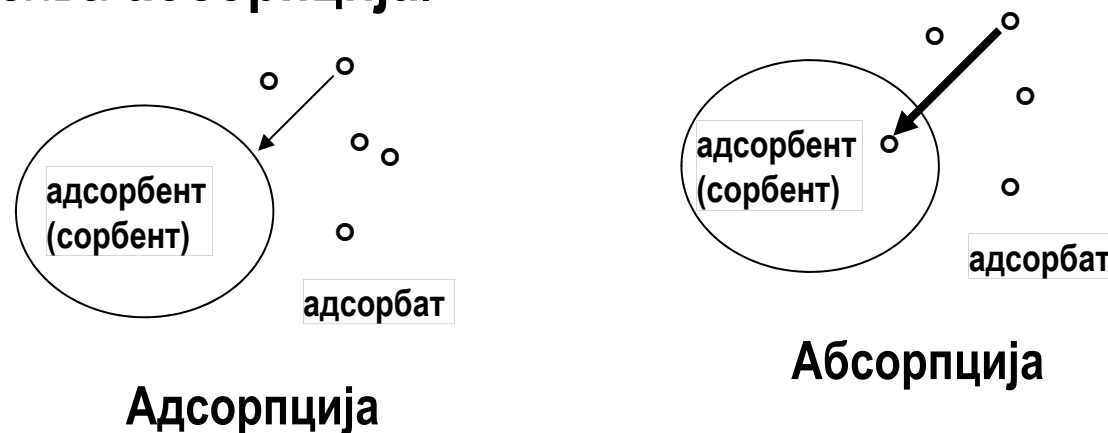


- **Гасовита горива – дифузија** молекула горива у молекуле оксидатора и обрнуто
- **Течна горива:**
 - **испаривање** течне фазе горива,
 - **дифузија** молекула парне фазе горива у молекуле оксидатора и обрнуто.
- **Чврста горива:**
 - **деволатилизација** горива, **дифузија** молекула волатила у молекуле оксидатора и обрнуто,
 - **апсорпција или адсорпција** молекула оксидатора у гориво.



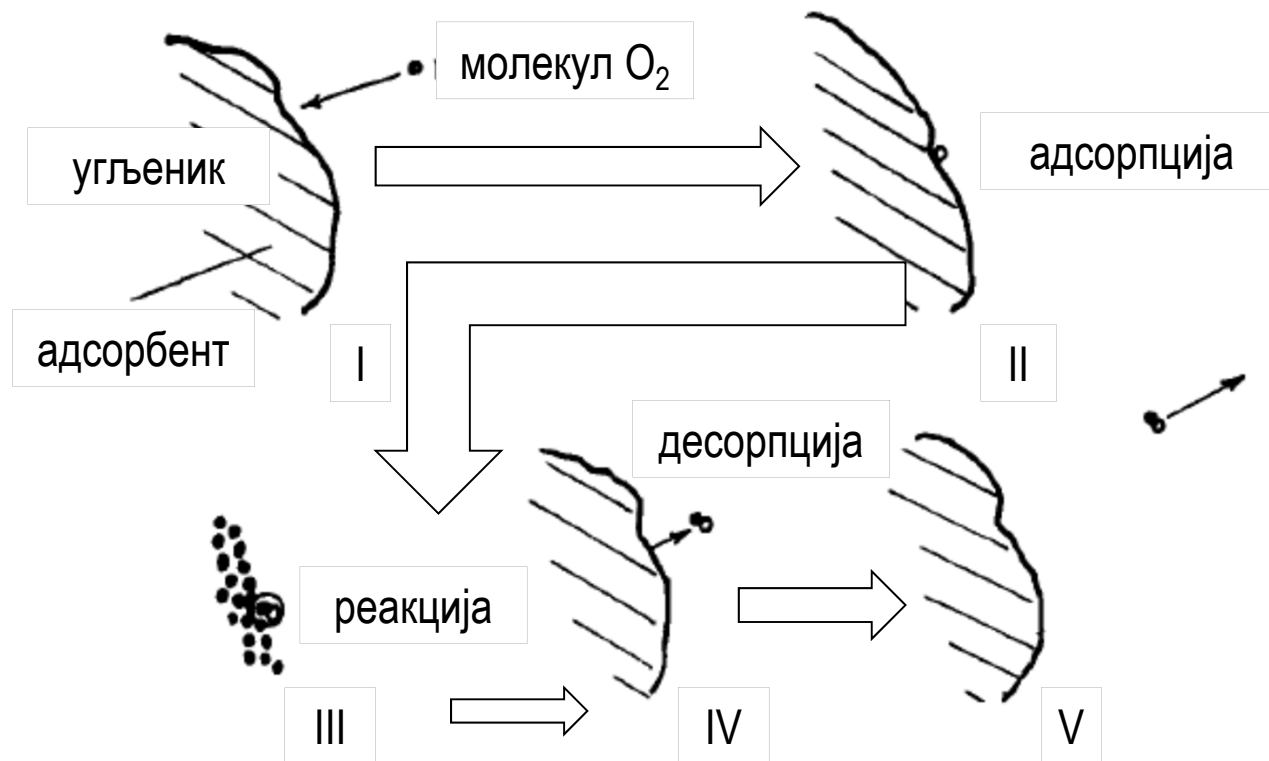
Адсорпција и абсорпција

- Хетерогени процес при коме **површина чврсте или течне фазе** (адсорбент или сорбент) **прихвата атоме, јоне или молекуле из раствора или гаса** (адсорбата) који је окружују.
- Ако адсорбат продире у **унутрашњост адсорбента** појава се назива **абсорпција**.





Адсорпција на примеру С и О



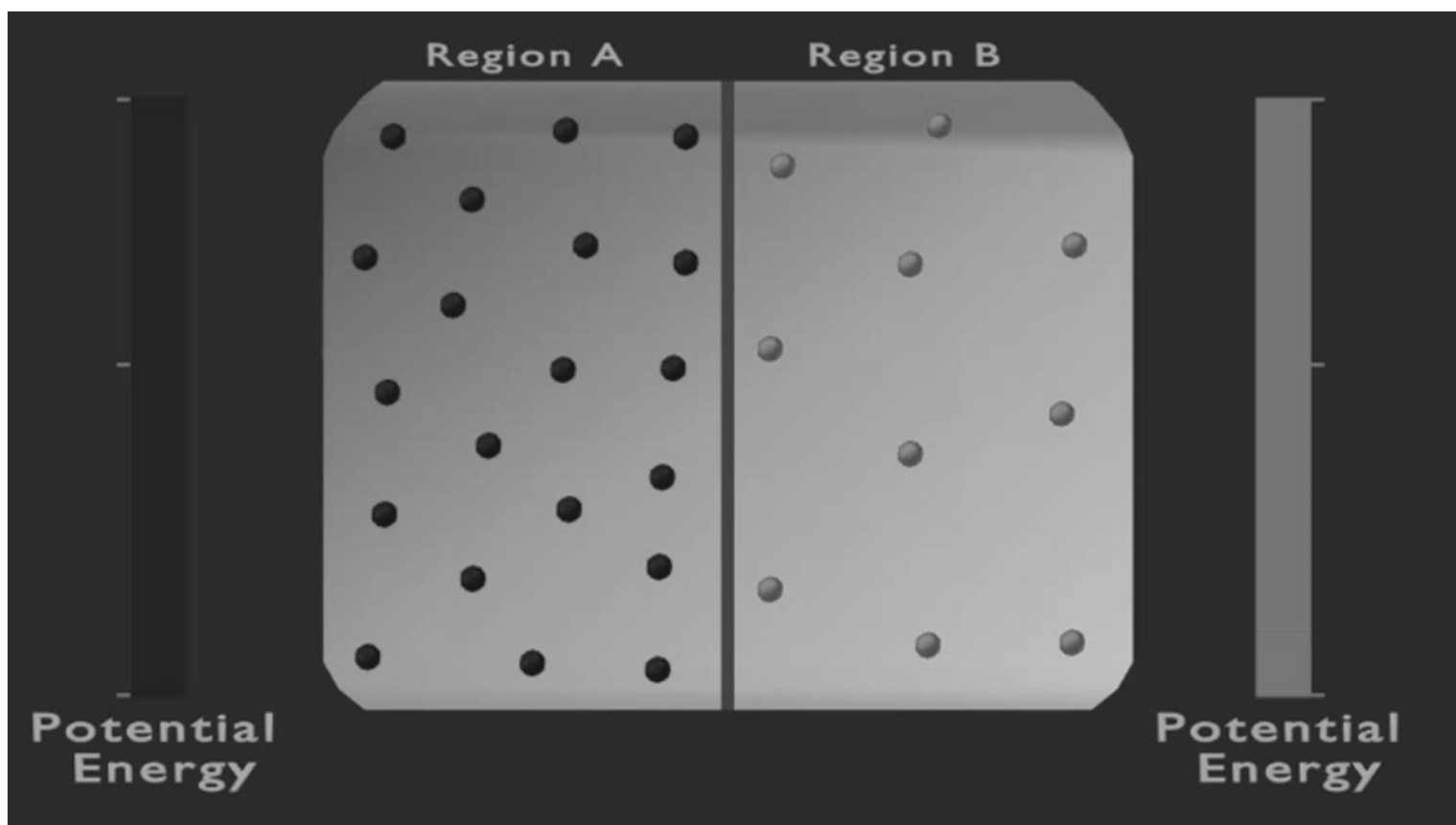


Дифузија

- Молекули било које материје, без обзира на агрегатно стање, налазе се у сталном кретању и могу да продру између молекула других материја – молекуларна дифузија
- Молекули се крећу са места веће концентрације на место мање концентрације



Дифузија





Дифузија

- Дифузија се описује законитошћу емпиријског карактера, која је позната као Фиков закон

$$G_{M_i} = -D_{ij} \frac{\partial c_i}{\partial x} \text{ kmol/m}^2\text{s}$$

$$G_i = -D_{ij} \frac{\partial \rho_i}{\partial x} \text{ kg/m}^2\text{s}$$

- D_{ij} - коефицијент дифузије материје i у мешавини са материјом j , негативан предзнак означава да је дифузија усмерена супротно позитивном градијенту концентрације материје



Дифузија за двокомпоненте системе

За двокомпоненте системе важи:

$$D_{ij} = D_{ji}$$

Како је укупни притисак у систему константан:

$$p = p_i + p_j = \text{const}$$

односно:

$$c = c_i + c_j = \text{const}$$

При промени концентрације једне материје јавља се супротна промена концентрације друге материје, тј. проток материје:

$$G_{M_i} = -G_{M_j}$$



Дифузија – утицај p и t

- Коефицијент дифузије зависи од притиска и температуре:

$$D = \frac{1,013 \cdot 10^5}{p} \left(\frac{T}{273} \right)^a D_0$$

где је a у опсегу од 1,8 до 2,3, зависно од врсте гаса

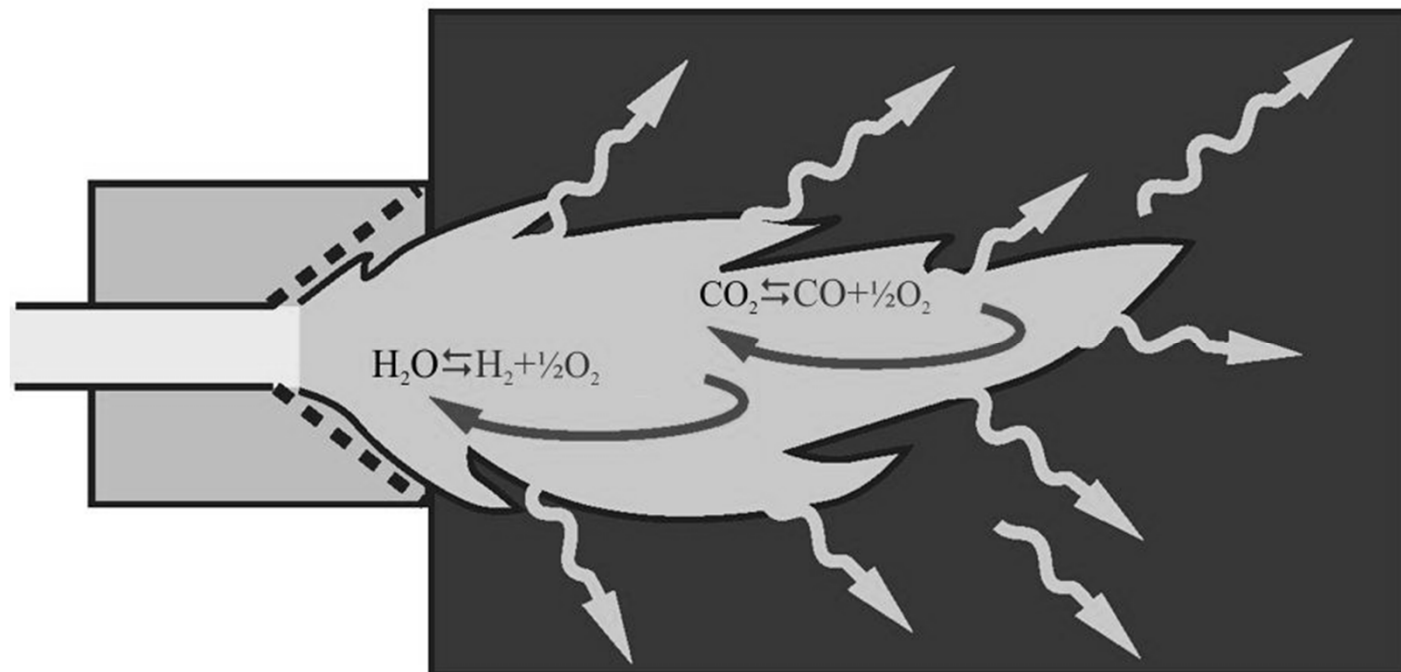


Дисоцијација продуката сагоревања

- Дисоцијација је процес распадања продуката сагоревања на високим температурама.
- Процес СУПРОТАН сагоревању.
- ЕНДОТЕРМСКИ процес.
- Постаје значајна на температурама преко 1500 К.



Дисоцијација продуката сагоревања (најважније реакције)





Дисоцијација продуката сагоревања (утицај притиска и температуре)

Опсег притиска [MPa]	Опсег температура [K]		
	занемарљива	слаба	јака
0,01 – 0,5	< 1600	1600 – 2400	> 2400
0,5 – 2,5	< 1800	1800 – 2600	> 2600
2,5 – 10	< 2000	2000 – 2800	> 2800