

Vsebina

Energija pri gorenju

notranja energija, entalpija,
termokemijski račun,
specifična toplota zgorevanja
specifična požarna obremenitev P_f
entalpija, prosta entalpija
spontani procesi, gorenje pri visoki T
adiabatna temperatura plamena

Energija pri gorenju

Termodinamika - energijske spremembe pri kemijskih in fizikalnih procesih

SISTEM - del narave, ki ga opazujemo in je zaščiten pred nekontroliranimi zunanji vplivi.

OKOLICA - vse ostalo, kar ni v sistemu.

Termodinamika preučuje spremembe sistemov.

Stanje v sistemu opišemo s spremenljivkami:
temperatura, tlak, prostornina, množina snovi, sestava (koncentracija)

funkcije stanja - niso odvisne od poteka spremembe

Spremembe energije

Spremembe lahko potekajo:

brez interakcij med sistemom in okolico

ADIABATNE spremembe

(npr. ni prenosa toplote med sistemom in okolico
termos posoda)

pri konstantni temperaturi

IZOTERMNE spremembe

pri konstantni prostornini

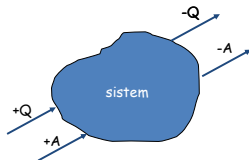
pri konstantnem tlaku

Notranja energija

1. zakon termodinamike
Energije ni mogoče uničiti niti ustvariti.

$$\Delta E = Q + A$$

$$A = P \Delta V$$



dogovorjeni predznaki
za toploto in delo

Izotermne spremembe

Primer - ekspanzija plinov

Med sistemom in okolico poteka izmenjava toplote, temperatura se ne spremeni.

Predpostavka
Notranja energija idealnega plina je odvisna le od temperature

$$E \sim 3/2 RT$$

izotermna sprememba

$$\Delta E = Q - P \Delta V$$

$$\Delta E = 0 \quad Q = P \Delta V$$

Spremembe pri konstantni prostornini

$$\Delta E = Q - P \Delta V \quad V = \text{konst.}$$

sistem ne opravlja dela

$$\Delta E = Q_V$$

$$Q_V = m \times c_{vm} \times \Delta T = n \times c_{vm} \times \Delta T$$

$$c_{vm} \text{ [J/g K]}$$

$$c_{vm} \text{ [J/ mol K]}$$

Spremembe pri konstantnem tlaku in ΔH - entalpija

$P = \text{konst.}$

$$Q_p = H = E + PV \quad \text{ali} \quad Q_p = \Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

$$Q_p = m \times c_{pm} \times \Delta T = n \times c_{pn} \times \Delta T$$

$$c_{pm} \text{ [J/g K]}$$

$$c_{pn} \text{ [J/mol K]}$$

Specifični toploti c_p in c_v

poenostavitev c_p, c_v ni $f(T)$

$$c_p = c_v + R$$

Ekso- in endotermne reakcije

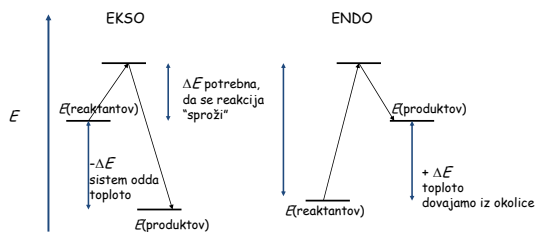
Eksotermne reakcije

$E(\text{reaktantov}) > E(\text{produktov})$ - energija se sprošča
 $\Delta H < 0$

Endotermne reakcije

$E(\text{reaktantov}) < E(\text{produktov})$ - energija se porablja
 $\Delta H > 0$

Ekso- in endotermne reakcije



Entalpija (standardna, tvorbeno)

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

H° ali ΔH° standardna entalpija pri 100 kPa (in običajno 25°C)

absolutnih vrednosti ni moč določiti - relativna skala

$$H^\circ(\text{element}) = 0 \quad \text{v standardnem stanju pri } P = 100 \text{ kPa}$$

ΔH_f° tvorbeno entalpija

je entalpija nastanka enega mola spojine iz elementov.

ΔH_f° standardna tvorbeno entalpija

Reakcijska entalpija

ΔH_r° standardna reakcijska entalpija

$$\Delta H_r^\circ = \sum n_i \Delta H_{f_i}^\circ(\text{produkti}) - \sum n_j \Delta H_{f_j}^\circ(\text{reaktanti})$$

Če v reakciji nastane 1 mol spojine iz elementov, je reakcijska entalpija enaka tvorbeni.

Entalpija - enote

$$\Delta H_f^\circ \quad [\text{kJ/mol}]$$

$$\Delta H_r^\circ \quad [\text{kJ}] \quad \text{velja za zapisano enačbo reakcije in množine snovi v zapisani enačbi}$$

$$1 \text{ cal} = 4,187 \text{ J} \quad 1 \text{ kcal} \approx 4,2 \text{ kJ}$$

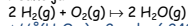
Termokemijski računi

ΔH_r° standardna reakcijska entalpija

$$\Delta H_r^\circ = \sum n_i \Delta H_{f_i}^\circ (\text{produkti}) - \sum n_i \Delta H_{f_i}^\circ (\text{reaktanti})$$

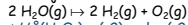
Podatek: $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = -242 \text{ kJ/mol}$

Reakcija 1:



$$\Delta H_r^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 2 \text{ mol} \times (-242) \text{ kJ/mol} = -484 \text{ kJ}$$

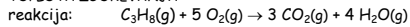
Reakcija 2:



$$\Delta H_r^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = (-2) \text{ mol} \times (-242) \text{ kJ/mol} = +484 \text{ kJ}$$

Termokemijski računi - primer

TOPLOTA ZGOREVANJA



ΔH_f°	-103,6		-393,5	-241,8
kJ/mol				

$$\Delta H_r^\circ = \sum n_i \Delta H_{f_i}^\circ (\text{produkti}) - \sum n_i \Delta H_{f_i}^\circ (\text{reaktanti})$$

$$\Delta H_r^\circ = (3 \times (-393,5) + 4 \times (-241,8)) - (-103,6) = -2044 \text{ kJ}$$

če je voda v tekočem stanju, je $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -286,2 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta H_r^\circ = -2222 \text{ kJ}$$

razlika zaradi kondenzacije vode,
če kondenzira 1 mol vode, se sprosti 44,4 kJ toplote

Specifična toplota zgorevanja

spodnja specifična toplota zgorevanja = kurilnost
v tuji literaturi "net heat of combustion"
toplota, ki se sprosti pri gorenju, ko nastane $H_2O(g)$

zgornja specifična toplota zgorevanja
v tuji literaturi "gross heat of combustion"
toplota, ki se sprosti pri gorenju, ko nastane $H_2O(l)$

Kurilnost = zgornja toplota izgorevanja - izparilna toplota vode

Hessov zakon

Hessov zakon

ΔH_r° za neko reakcijo je enaka vsoti ΔH_r° vmesnih reakcij na katere dano reakcijo formalno lahko razdelimo.

Primer uporabe Hessovega zakona

izbrana reakcija: $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ $\Delta H_f^\circ(CO) = ??$

posamezne stopnje: (1) $C + O_2 \rightarrow CO_2$ $\Delta H_f^\circ(CO_2) = -393,13 \text{ kJ}$
(2) $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$ $\Delta H_f^\circ = -282,73 \text{ kJ}$

razlika reakcij: (1) - (2) $C + O_2 - CO - \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 - CO_2$
da izbrano reakcijo $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$

razlika entalpij (pri reakcijah 1,2), da iskano $\Delta H_f^\circ(CO)$

$\Delta H_f^\circ(CO) = -393,13 - (-282,73) = -110,40 \text{ kJ}$

Tvorbena entalpija

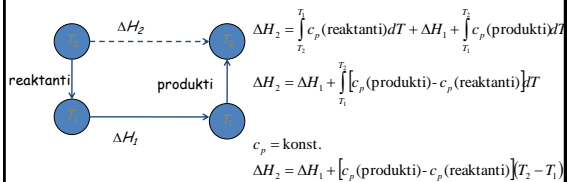
snov	ΔH_f^0 [kJ/mol] 298K
metan CH_4	-74,75
etan C_2H_6	-84,68
eten C_2H_4	+52,6
propan C_3H_8	-103,6
voda (g)	-241,826
voda(l)	-286,2
CO	-110,523
CO_2	-393,513
acetilen C_2H_2	+226,9
etanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-277,69

Entalpija zgorevanja

snov	ΔH_f^0 [kJ/mol]	ΔH_f^0 [kJ/g]	ΔH_{zrak} [kJ/g(zrak)]	ΔH_{O_2} [kJ/g(O ₂)]
metan CH_4	800	50,00	2,91	12,54
etan C_2H_6	1423	47,45	2,96	11,21
propan C_3H_8	2044	46,45	2,97	12,80
<i>n</i> -butan C_4H_{10}	2650	45,69	2,97	12,80
<i>n</i> -pentan C_5H_{12}	3259	45,27	2,97	12,80
<i>n</i> -oktan C_8H_{18}	5104	44,77	2,97	12,80
acetone ($\text{CH}_3)_2\text{CO}$	1786	30,79	3,25	14,00
etanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1232	26,78	2,99	12,88
PE	-	43,28	2,93	12,65
PS	-	39,85	3,01	12,97
PVC	-	16,43	2,98	12,84
PMMA	-	24,89	3,01	12,98

Reakcijska entalpija pri visokih temperaturah

Z uporabo krožnega procesa (Kirchhof) lahko preračunamo standardne entalpije v entalpije pri drugi (višji) T .



Specifična požarna obremenitev P_i

Je zelo poenostavljeno merilo za trajanje in intenziteto požara.

$$P_i = \frac{\sum \rho_i \cdot V_i \cdot H_i}{S}$$

To je računska vrednost toplotne energije na površinsko enoto, ki bi se sprostil, ob popolnem sežigu vseh gorljivih snovi v objektu.

Enote:	
gostota	kg/m ³
prostornina	m ³
H	kJ/kg
P_i	kJ/m ²

Toplota zgorevanja in toplota sproščena v požaru

Toplota zgorevanja je večja od toplote sproščena v požaru, ker kemijske reakcije oksidacije v požaru ne potečejo do konca.

P_i in trajanje požara

Če je gorljiv material v objektu pretežno les, papir, plastika bo temperatura v požaru najverjetneje naraščala po standardni krivulji požara.

P_i , ki je preračunana na ekvivalentno količino lesa, je povezana s trajanjem požara in zahtevami za požarno odpornost gradbenih elementov.

Povezava P_i in trajanje požara NE VELJA, če goriyo vnetljive tekočine ali plini.

Samostojen potek gorenja

Zgorevanje kot eksotermna reakcija teče po vžigu samostojno, dokler se ne porabi gorivo ali kisik.

Gorenje je spontan naravni proces.
Smerni spontan proces ocenimo iz termodinamskih zakonitosti.

2. zakon termodinamike
proces je spontan, če se celotna entropija poveča

$$\Delta S_{\text{celotna}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{okolice}} > 0$$

precej neuporabno merilo

Entropija ΔS

entropija je merilo za stopnjo nereda

$$\Delta S = - \Delta H_{\text{rev}} / T$$

Nered in entropija naraščata s številom delcev s temperaturo, ker se pri višji T gradniki gibljejo hitreje
če nastane iz trdne tekoča oz. iz tekoče plinasta snov
če pri plinski reakciji nastane več molekul

Entropija idealnega kristala katerekoli snovi pri 0 K je nič!

$$S_{(0\text{ K})} = 0 \quad \text{3. zakon termodinamike}$$

Prosta entalpija* ΔG

Uporabno merilo za oceno smeri nekega procesa

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$\Delta G < 0$ proces poteka spontano
 $\Delta G > 0$ spontano poteka obratni proces
 $\Delta G = 0$ ravnotežno stanje

* ΔG gibbsova prosta energija (v tuji literaturi)

Spontani procesi $\Delta G < 0$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

potekajo predvsem reakcije pri katerih:

se toplota sprošča (eksotermne) $\Delta H < 0$

in entropija poveča (naraščajoči nered) $\Delta S > 0$

velikostni red

entropije J/K mol

entalpije kJ/mol

pri nizki T je $|T\Delta S|$ majhen v primerjavi z $|\Delta H|$

pri visoki T je $|T\Delta S|$ lahko enak ali večji od $|\Delta H|$

Spontani procesi $\Delta G < 0$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

+ reakcija poteka; $\Delta G < 0$;

— reakcija ne poteka; $\Delta G > 0$

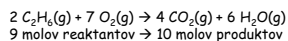
	$\Delta H > 0$	$\Delta H < 0$
$\Delta S > 0$	odvisno od T	+
$\Delta S < 0$	—	odvisno od T

Gorenje poteka spontano $\Delta G < 0$

gorenje je eksotermen proces $\Delta H < 0$

nered pri gorenju se več inoma poveča $\Delta S > 0$

iz trdnih snovi in tekočin nastajajo plini
pri gorenju C_xH_y se število molekul v plinu poveča
primer:

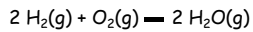


9 molov reaktantov \rightarrow 10 molov produktov

Gorenje pri zelo visokih T

pri gorenju v kisiku - zelo visoke temperature, kemijsko ravnotežje

primer - gorenje vodika $\Delta S < 0$



Pri normalni zgorevalni temperaturi vodika nastaja voda; $\Delta G < 0$

pri zelo visokih T (nad 3000 K) $\Delta G > 0$
del vode razpade, nastajata vodik in kisik;
poteka obratna reakcija, ki je endotermna

Gorenje pri zelo visokih T

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$



$\Delta S > 0$ število delcev se poveča

$\Delta H > 0$ prekinitev vezi - ENDOTERMNA reakcija

vsaka spojina pri neki visoki temperaturi razpade
 $|T \Delta S| > |\Delta H|$

Pri visoki T v plamenu molekule disociirajo, za to
rabijo toploto zgorevanja.

Temperatura plamena

temperaturo plamena potrebujemo za izračun:

hitrosti gorenja

hitrosti širjenja plamena

vžiga gorljivih snovi v okolici

oceno SMV

škoda na izpostavljenih stvareh

odziva termičnih javljalnikov požara

odziva avtomatskih sprinklerskih sistemov

T_{ap} - adiabatna temperatura plamena

Toplota, ki se sprosti med gorenjem se porabi za:

- segrevanje produktov
- segrevanje inertnih plinov v zmesi (N_2 pri gorenju v zraku)
- segrevanje nezreagiranih reaktantov (prebitnih?)
- toplotne izgube zaradi prenosa toplote v okolico

Za idealen adiabatni sistem (ni toplotnih izgub)
in dobro premešana reakcijsko zmes (popolno in zelo hitro gorenje kot
je v predhodno premešanem plamenu)

T_{ap} - adiabatna temperatura plamena

T_{ap} - adiabatna temperatura plamena

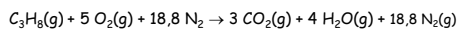
$\Delta H = \Delta T \times \sum (n_i \times c_{pi})$ celotna sproščena toplota se porabi
za segrevanje produktov gorenja

$\Delta T = \Delta H / \sum (n_i \times c_{pi})$ produkti gorenja se segrejejo za ΔT
poenostavitev $c_p = f(T)$

$T_{ap} = T_z + \Delta T$ adiabatna temperatura plamena

T_{ap} - računski primer

gorenje propana v zraku, stehiometrično razmerje gorivo - zrak



$c_p^{1000 K}$ [J/mol K]	54,3	41,2	32,7
-----------------------------	------	------	------

$\Delta H_f^\circ = -2044 \text{ kJ}$

$\Delta T = 2044 \text{ kJ} / (3 \times 54,3 + 4 \times 41,2 + 18,8 \times 32,7) \text{ J/K} = 2169 \text{ K}$

$T_{ap} = 2169 + 298 = 2467 \text{ K}$

Izračunana T_{ap} in izmerjena T_p

gorenje propana v zraku

izmerjena T_p izračunana T_{ap}
2000 K 2467 K

vzrok za razliko

- toplotne izgube - prenos toplote (sevanje vročih plinov - vode, CO_2)
- potek endotermnih kemijskih reakcij pri višji temperaturi poleg vode in CO_2 nastajajo še drugi produkti (CO , H_2 , O_2 , H , O , NO)

T_{ap} je odvisna od koncentracije goriva v zraku

Maksimalna T_{ap} - adiabatna temperatura nekega plamena je pri koncentraciji goriva v zraku, ki je približno enaka koncentraciji goriva v stehiometrični zmesi.

Minimalna (mejna) T_{ap} - adiabatna temperatura nekega plamena je, če je koncentracija goriva v zraku pri *SMV* ali *ZMV*.

Pri gorenju v kisiku, so T_{ap} višje, razlika med izmerjeno T_p in izračunano T_{ap} je večja.

Uporaba T_{ap}

merilo za oceno vnetljivosti plinske zmesi
ali je zmes nad *SMV*

obstaja T_{apmin} , pod to temperaturo se plameni ne širijo

to je adiabatna temperatura plamena, če je konc. goriva pri *SMV*
lahko jo izmerimo ali izračunamo za različne zmesi

za C_xH_y velja:
 $T_{apmin} = 1600 \pm 100$ K

T_{apmin} - mejna ali minimalna adiabatsna temperatura plamena pri *SMV*

za poljubno zmes goriva in zraka lahko izračunamo $T_{plamena}$

$T_{plamena} < T_{apmin}$ konc. goriva v zmesi je pod *SMV*

če ne poznamo prave T_{apmin} upoštevamo

$T_{plamena} > 1500$ K konc. goriva v zmesi je nad *SMV*

T_{apmin} - mejna ali minimalna adiabatsna temperatura plamena pri *SMV*

plin	T_{pa} pri <i>SMV</i> [K]
metan	1446
etan	1502
propan	1554
n-butan	1612
n-pentan	1564
n-heksan	1692
n-oktan	1632

Temperaturna odvisnost c_p

V temperaturnem območju 273 do 1500 K lahko izračunamo

c_p po enačbi:

$$c_p = a + bT + cT^2 + \dots \quad [\text{J/mol K}]$$

plin	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^7$
O ₂	25,72	12,98	-38,6
N ₂	27,30	5,23	-0,04
CO ₂	30,36	9,61	11,8
H ₂ O	26,0	43,5	-148,3
CH ₄	14,15	75,5	-180

Temperatura plamena

Toplota, ki nastaja pri gorenju:

$$Q_g = m_{\text{zrak}} \times \Delta H = m_{\text{O}_2} \times \Delta H$$

izračun temelji na porabi kisika

$$\Delta H = 3 \text{ kJ/g zraka}$$

$$\Delta H = 12,8 \text{ kJ/g O}_2$$

$$\Delta H = 13 \text{ kJ/g O}_2 \quad \text{C}_x\text{H}_y$$

polimeri

Vprašanja

Razložite razliko med toploto dovedeno pri $V = \text{konst.}$ in entalpijo.

Razložite razliko med entalpijo in prosto entalpijo.

Naloge - termokemijski računi, Hessov zakon.

Kako sta definirani spodnja (kurilnost) in zgornja specifična toplota zgorevanja?

Kako se spreminja entropija med gorenjem ogljikovodikov?

Kako je definirana prosta entalpija, kaj lahko sklepamo iz njene vrednosti?

Kako izračunamo specifično požarno obremenitev P_f ?

Kako lahko uporabimo temperaturo plamena?
