



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Σχολή Χημικών Μηχανικών

Εισαγωγή στη Χημική Μηχανική

Ισοζύγια ενέργειας με αντίδραση

Επ. Καθ. Κυριάκος Λαμπρόπουλος

Στις χημικές αντιδράσεις απαιτείται ή εκλύεται ενέργεια λόγω διάσπασης ή/και δημιουργίας νέων δεσμών μεταξύ των ατόμων

- **Απορρόφηση ενέργειας** $\Rightarrow$ **Ενδόθερμη αντίδραση**
- **Έκλυση ενέργειας** $\Rightarrow$ **Εξώθερμη αντίδραση**

Ο **θερμοτονισμός** ή η **θερμότητα της αντίδρασης** εκφράζει αυτήν την μεταβολή ενέργειας λόγω της χημικής αντίδρασης, δηλαδή τη διαφορά μεταξύ του ενεργειακού περιεχομένου των προϊόντων και του ενεργειακού περιεχομένου των αντιδρώντων

Η **ενθαλπία αντίδρασης** ορίζεται ως η διαφορά ενθαλπίας προϊόντων – αντιδρώντων

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

$$\Delta \hat{H}_r(T, P) < 0 \Rightarrow \text{Εξώθερμη} \quad \text{ενώ} \quad \Delta \hat{H}_r(T, P) > 0 \Rightarrow \text{Ενδόθερμη}$$

Πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης:

$$\Delta \hat{H}_r^\circ(25^\circ\text{C}, 1\text{ atm}) = \sum \hat{H}^\circ_{\text{προϊόντα}} - \sum \hat{H}^\circ_{\text{αντιδρώντα}}$$

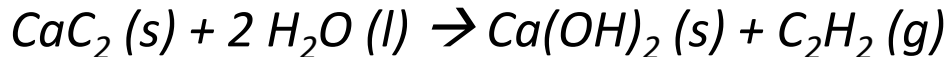
Η ενθαλπία αντίδρασης αφορά συγκεκριμένη αντίδραση (**στοιχειομετρία**), **T**, **P** και αναφέρεται για πλήρη αντίδραση, ενώ τα αντιδρώντα και τα προϊόντα είναι στις ίδιες T, P

- Σε χαμηλές και μεσαίες πιέσεις η $\Delta \hat{H}_r(T, P)$ εξαρτάται μόνο από T
- Η τιμή της ενθαλπίας αντίδρασης εξαρτάται από:
 - **τον τρόπο γραφής της στοιχειομετρικής εξίσωσης**
 - Τη φυσική κατάσταση των αντιδρώντων – προϊόντων (s, l, g)

ΕΝΘΑΛΠΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Η **ενθαλπία αντίδρασης** έχει μονάδες kJ / mol προϊόντος ή αντιδρώντος

π.χ. στην ακόλουθη αντίδραση μετατροπής του καρβιδίου του άνθρακα σε υδροξείδιο ασβεστίου και ακετυλενίου:



$$\Delta \hat{H}_r^\circ (25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = -125.4 \text{ kJ/mol}$$

Η $\Delta \hat{H}_r^\circ$ εκφράζεται ως ακολούθως:

$$\frac{-125.4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CaC}_2 \text{ καταν.}} \quad , \quad \frac{-125.4 \text{ kJ}}{2 \text{ mol H}_2\text{O} \text{ καταν.}} \quad , \quad \frac{-125.4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2 \text{ παραγ.}} \quad , \quad \frac{-125.4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_2 \text{ παραγ.}}$$

Άρα, π.χ. αν ξέρω ότι παράγονται $100 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2$ τότε:

$$\Delta H = 100 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2 \cdot \frac{-125.4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2 \text{ παραγ.}} = -12540 \text{ kJ}$$

Θυμόμαστε ότι όσον αφορά στην έκταση της αντίδρασης $n_i = n_{i,0} \pm \nu_i \cdot \xi \Leftrightarrow$

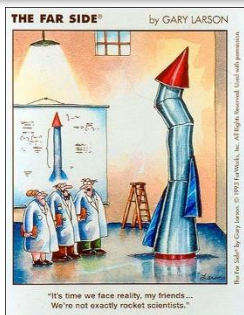
$$\xi = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i}$$

Καθώς η ενθαλπία αντίδρασης αναφέρεται ανά mol, ισχύουν τα ακόλουθα:

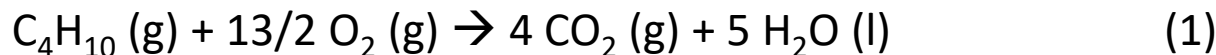
$$\Delta H = \xi \Delta \hat{H}_r(T, P)$$

$$\Delta \dot{H} = \dot{\xi} \Delta \hat{H}_r(T, P)$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 1



Δίνεται η πρότυπη ενθαλπία $\Delta H_r^\circ = -2878 \text{ kJ/mol}$ για την καύση αερίου η-βουτανίου



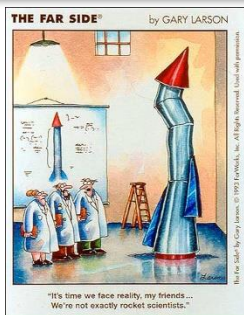
Υπολογίστε το ρυθμό $\Delta \dot{H}$ (kJ/s) αν παράγονται 2400 mol/s CO_2 σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm .

ΛΥΣΗ:

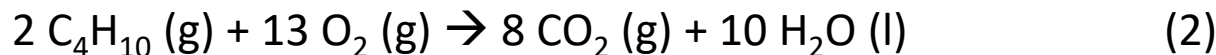
$$n_i = n_{i,0} \pm \nu_i \cdot \xi \quad \text{άρα για το } \text{CO}_2 \quad \Rightarrow 2400 = 0 + 4 \cdot \xi \quad \Rightarrow \xi = 600 \text{ mol/s}$$

$$\text{Επομένως, } \Delta \dot{H} = \xi \Delta \hat{H}_r^\circ = 600 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \cdot (-2878) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -1.73 \times 10^6 \text{ kJ/s}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 2



Σε συνέχεια του προηγούμενου παραδείγματος, υπολογίστε την πρότυπη ενθαλπία ΔH_r° για την ακόλουθη αντίδραση



Υπολογίστε το ρυθμό $\Delta \dot{H}$ (kJ/s) αν παράγονται 2400 mol/s CO_2 σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm.

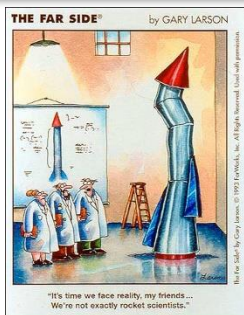
ΛΥΣΗ:

Η αντίδραση (2) είναι «διπλάσια» της (1), άρα $\Delta \hat{H}_{r,2}^\circ = 2 \Delta \hat{H}_{r,1}^\circ = 2 \cdot (-2878) = -5756 \text{ kJ/mol}$

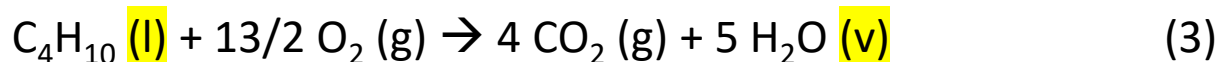
$$n_i = n_{i,0} \pm \nu_i \cdot \xi \quad \text{άρα για το } \text{CO}_2 \quad \Rightarrow 2400 = 0 + 8 \cdot \xi \quad \Rightarrow \xi = 300 \text{ mol/s}$$

$$\text{Επομένως, } \Delta \dot{H} = \xi \Delta \hat{H}_r^\circ = 300 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \cdot (-5756) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -1.73 \times 10^6 \text{ kJ/s}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 3

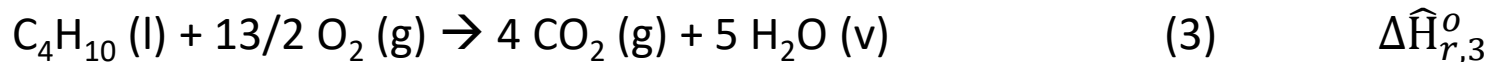
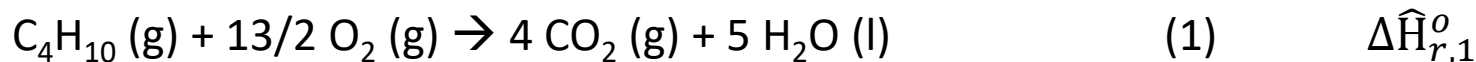


Γνωρίζουμε ότι $\Delta \hat{H}_{v,\beta ουτ.} = 19.2 \text{ kJ/mol}$ και $\Delta \hat{H}_{v,H_2O} = 44.0 \text{ kJ/mol}$
υπολογίστε την πρότυπη ενθαλπία ΔH_r° για την ακόλουθη αντίδραση:



Υπολογίστε το ρυθμό $\Delta \dot{H}$ (kJ/s) αν παράγονται 2400 mol/s CO_2 σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm.

ΛΥΣΗ:



$$\Rightarrow \Delta \hat{H}_{r,3}^\circ = \Delta \hat{H}_{r,1}^\circ - 1 \cdot \Delta \hat{H}_{v,\beta ουτ.} + 5 \cdot \Delta \hat{H}_{v,H_2O} = -2677 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Επομένως, } \Delta \dot{H} = \xi \Delta \hat{H}_{r,3}^\circ = 600 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \cdot (-2677) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -1.6 \times 10^6 \text{ kJ/s}$$

Don't
forget!

ΝΟΜΟΣ HESS – ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

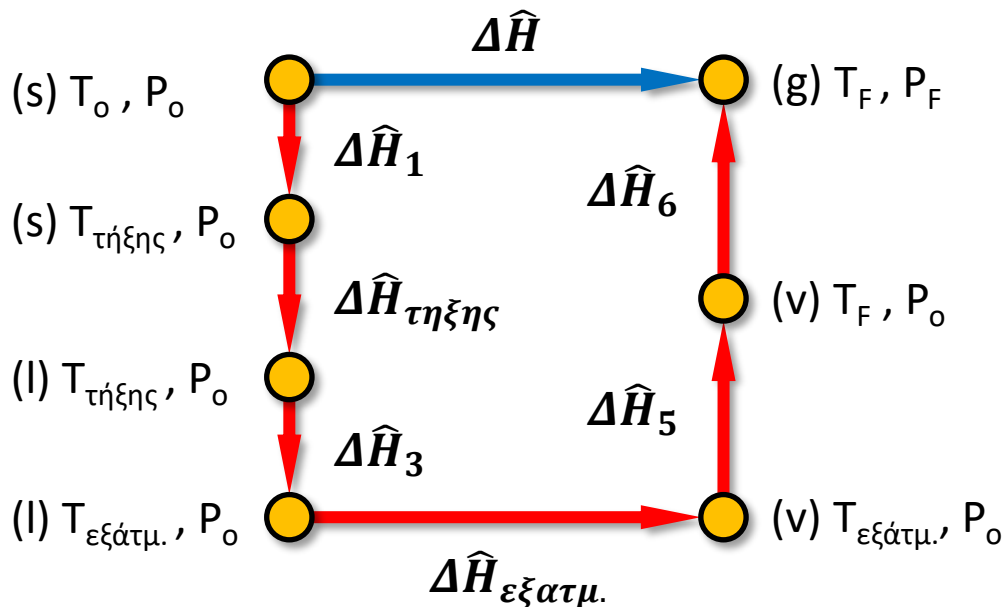
Η **συνολική μεταβολή της ενθαλπίας** κατά τη διάρκεια πλήρους κύκλου από μία κατάσταση σε μια άλλη είναι η ίδια είτε η μεταβολή γίνεται σε ένα ή περισσότερα στάδια



Germain Henri Hess

$$\begin{aligned} &\Delta \hat{H}_1 \\ &+ \Delta \hat{H}_{\text{τηξης}} \\ &+ \Delta \hat{H}_3 \\ &+ \Delta \hat{H}_{\text{εξατμ}} \\ &+ \Delta \hat{H}_5 \\ &+ \Delta \hat{H}_6 \end{aligned}$$

$$\Delta \hat{H} = \hat{H}_F - \hat{H}_O$$



**Σα βγεις στον πηγαιμό για την Ιθάκη,
να εύχεται να 'ναι μακρύς ο δρόμος,
γεμάτος περιπέτειες, γεμάτος γνώσεις.
Τους Λαιστρυγόνας και τους Κύκλωπας,
τον θυμωμένο Ποσειδώνα μη φοβάσαι,
τέτοια στον δρόμο σου ποτέ σου δεν θα βρεις,
αν μέν' η σκέψις σου υψηλή, αν εκλεκτή
συγκίνησις το πνεύμα και το σώμα σου αγγίζει.
Τους Λαιστρυγόνας και τους Κύκλωπας,
τον άγριο Ποσειδώνα δεν θα συναντήσεις,
αν δεν τους κουβανείς μες στην ψυχή σου,
αν η ψυχή σου δεν τους στήνει εμπρός σου.**

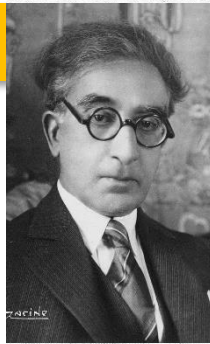
**Να εύχεται να 'ναι μακρύς ο δρόμος.
Πολλά τα καλοκαιρινά πρωιά να είναι
που με τι ευχαρίστηση, με τι χαρά
θα μπαίνεις σε λιμένας πρωτοϊδωμένους·
να σταματήσεις σ' εμπορεία Φοινικικά,
και τες καλές πραγμάτειες ν' αποκτήσεις,
σεντέφια και κοράλλια, κεχριμπάρια κι έβενους,
και ηδονικά μυρωδικά κάθε λογής,
όσο μπορείς πιο άφθονα ηδονικά μυρωδικά·
σε πόλεις Αιγυπτιακές πολλές να πας,
να μάθεις και να μάθεις απ' τους σπουδασμένους.**

Κ. ΚΑΒΑΦΗΣ – ΙΘΑΚΗ

«Σα βγεις στον πηγαιμό για την Ιθάκη,
να εύχεται να 'ναι μακρύς ο δρόμος,...»

**Πάντα στον νου σου να 'χεις την Ιθάκη.
Το φθάσιμον εκεί είν' ο προορισμός σου.
Αλλά μη βιάζεις το ταξίδι διόλου.
Καλύτερα χρόνια πολλά να διαρκέσει·
και γέρος πια ν' αράξεις στο νησί,
πλούσιος με όσα κέρδισες στον δρόμο,
μη προσδοκώντας πλούτη να σε δώσει η Ιθάκη.**

**Η Ιθάκη σ' έδωσε τ' ωραίο ταξίδι.
Χωρίς αυτήν δεν θα 'βγαίνες στον δρόμο.
Άλλα δεν έχει να σε δώσει πια.
Κι αν πτωχική την βρεις, η Ιθάκη δεν σε γέλασε.
Έτσι σοφός που έγινες, με τόση πείρα,
ήδη θα το κατάλαβες οι Ιθάκες τι σημαίνουν.**

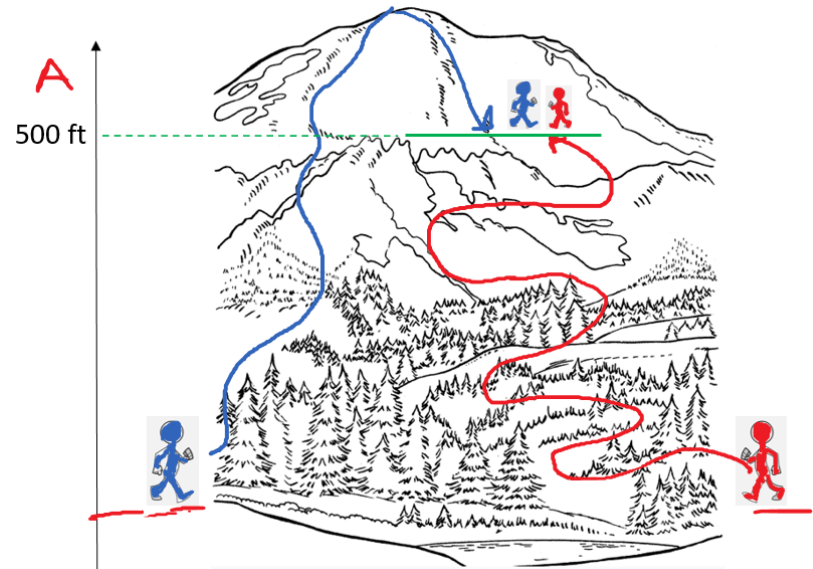


Κωνσταντίνος Καβάφης

Don't
forget!

*Η γενίκευση του νόμου του Hess αποτελεί
το αξίωμα της αρχικής και τελικής κατάστασης*

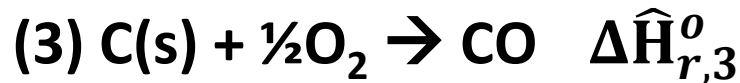
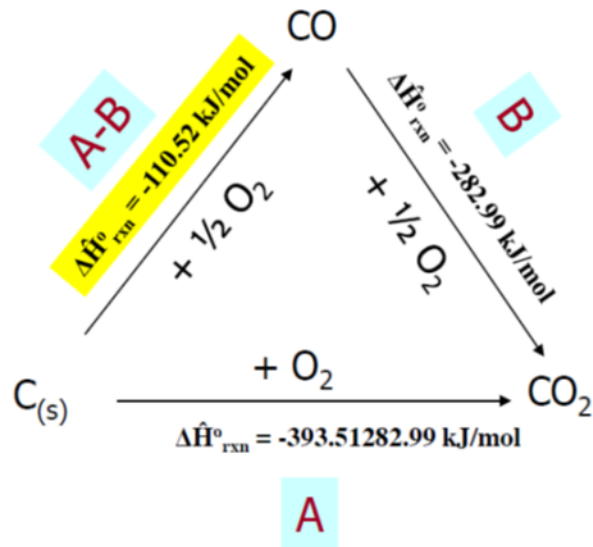
Το ποσό θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά την μετάβαση ενός χημικού συστήματος από μια καθορισμένη αρχική σε μια καθορισμένη τελική κατάσταση είναι **ανεξάρτητο από τα ενδιάμεσα στάδια** (δρόμο), με τα οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί η μεταβολή.



- Εάν μια αντίδραση μπορεί να “προκύψει” από άλλες αντιδράσεις με απλές αλγεβρικές πράξεις (πρόσθεση, αφαίρεση, πολλαπλασιασμό με σταθερά) τότε οι ίδιες **αλγεβρικές πράξεις μπορούν να εφαρμοστούν στις αντίστοιχες ενθαλπίες αντίδρασης** και να υπολογιστεί η ενθαλπία της ζητούμενης αντίδρασης
- Χρήσιμος για τον έμμεσο υπολογισμό της ενθαλπίας μιας αντίδρασης από άλλες αντιδράσεις των οποίων οι ενθαλπίες είναι γνωστές (καταστατική – σημειακή συνάρτηση).

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 4

Ο υπολογισμός της ενθαλπίας σχηματισμού CO είναι δύσκολο να γίνει πειραματικά γιατί ένα μέρος του άνθρακα μετατρέπεται σε CO₂. Την υπολογίζουμε, όμως, με τον νόμο του Hess από δύο άλλες αντιδράσεις:



$$\Delta \hat{H}_{r,3}^o = \Delta \hat{H}_{r,1}^o - \Delta \hat{H}_{r,2}^o \Rightarrow$$

$$\Delta \hat{H}_{r,3}^o = -393.5 - (282.99) = -110,5 \text{ kJ/mol}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 5

Οι παρακάτω ενθαλπίες έχουν προσδιορισθεί πειραματικά:



Προσδιορίστε την πρότυπη ενθαλπία για την αντίδραση



ΛΥΣΗ:

Η αντίδραση (4) προκύπτει από το γραμμικό συνδυασμό των τριών αντιδράσεων:

$$(4) = 2 \cdot (2) + 3 \cdot (3) - 1 \cdot (1) \quad (\text{Νόμος Hess}) \Rightarrow$$

$$\Delta \hat{H}_{r,4}^o = 2 \cdot \Delta \hat{H}_{r,2}^o + 3 \cdot \Delta \hat{H}_{r,3}^o - 1 \cdot \Delta \hat{H}_{r,1}^o \quad \Rightarrow \Delta \hat{H}_{r,4}^o = -84.6 \text{ kJ/mol}$$

- ΕΝΘΑΛΠΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ:

$$\Delta \hat{H}_f$$

Η απαιτούμενη ενέργεια για το σχηματισμό 1 mol μιας ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία, π.χ. $\text{C(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO(g)}$

- ΠΡΟΤΥΠΗ ΕΝΘΑΛΠΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ:

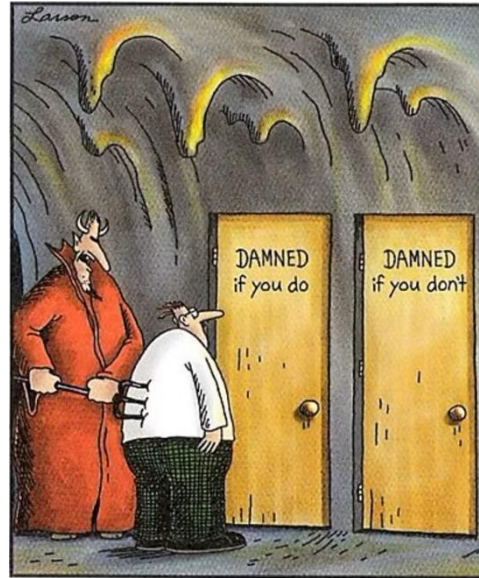
$$\Delta \hat{H}_f^0$$

Η ενθαλπία σχηματισμού σε πρότυπες συνθήκες ($T=25^\circ\text{C}$, $P=1 \text{ atm}$).

- ❖ Η ενθαλπία σχηματισμού των μεμονωμένων στοιχείων (π.χ. O_2 , H_2 ...) σε πρότυπες συνθήκες ορίζεται ότι είναι **μηδέν**.
- ❖ Οι ενθαλπίες σχηματισμού των διαφόρων ενώσεων υπάρχουν σε σχετικούς πίνακες της βιβλιογραφίας (Πίνακας Z1 ή B1).

ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΕΝΘΑΛΠΙΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΕΝΩΣΕΩΝ ΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ $\Delta\hat{H}_r^o$

Μπορούμε να υπολογίσουμε την πρότυπη ενθαλπία μιας αντίδρασης, αξιοποιώντας τις πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού των αντιδρώντων και των προϊόντων, ως ακολούθως:



“C'mon, c'mon—it's either one or the other.”

$$\Delta\hat{H}_r^o = \sum_{\text{προϊόντα}} |v_i| \Delta\hat{H}_{f,i}^o - \sum_{\text{αντιδρώντα}} |v_i| \Delta\hat{H}_{f,i}^o$$

(ή πιο γενικά για να το θυμόμαστε)

$$\Delta\hat{H}_r^o = \sum_i \pm v_i \Delta\hat{H}_{f,i}^o$$

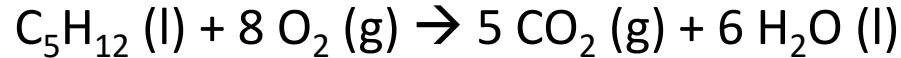
όπου $\pm v_i$ λαμβάνουν θετικές ή αρνητικές τιμές ανάλογα αν είναι προϊόντα ή αντιδρώντα αντίστοιχα

ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΕΝΘΑΛΠΙΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΕΝΩΣΕΩΝ ΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ $\Delta\hat{H}_r^o$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 6

HIM10.2.1

Υπολογίστε την πρότυπη ενθαλπία της ακόλουθης αντίδρασης με χρήση $\Delta\hat{H}_f^o$



ΛΥΣΗ:

$$\Delta\hat{H}_r^o = -1 \cdot \Delta\hat{H}_{f,\text{C}_5\text{H}_{12},\text{l}}^o - \cancel{8 \cdot \Delta\hat{H}_{f,\text{O}_2,\text{g}}^o} + 5 \cdot \Delta\hat{H}_{f,\text{CO}_2,\text{g}}^o + 6 \cdot \Delta\hat{H}_{f,\text{H}_2\text{O},\text{l}}^o$$

Όπου από πίνακες (π.χ. B1) βρίσκουμε:

$$\Delta\hat{H}_{f,\text{CO}_2,\text{g}}^o = -393.5 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta\hat{H}_{f,\text{H}_2\text{O},\text{l}}^o = -285.84 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta\hat{H}_{f,\text{C}_5\text{H}_{12},\text{l}}^o = -173.0 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta\hat{H}_{f,\text{O}_2,\text{g}}^o = 0 \text{ (πρότ. θερμ. σχηματισμού στοιχείου)}$$

$$\Rightarrow \Delta\hat{H}_r^o = -3509 \text{ kJ/mol}$$

ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ ΧΩΡΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_{in} &= \sum_{i=1}^s n_i \Delta \hat{H}_{f,i}^o + \sum_{i=1}^s n_i \int_{T_{ref}}^{T_{in}} c_{P,i} dT \\ \Delta H_{out} &= \sum_{i=1}^s n_i \Delta \hat{H}_{f,i}^o + \sum_{i=1}^s n_i \int_{T_{ref}}^{T_{out}} c_{P,i} dT \end{aligned} \right\}$$



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

ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ ΜΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_{in} &= \sum_{i=1}^r n_i \Delta \hat{H}_{f,i}^o + \sum_{i=1}^r n_i \int_{T_{ref}}^{T_{in}} c_{P,i} dT \\ \Delta H_{out} &= \sum_{i=1}^p n_i \Delta \hat{H}_{f,i}^o + \sum_{i=1}^p n_i \int_{T_{ref}}^{T_{out}} c_{P,i} dT \end{aligned} \right\} \rightarrow$$

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

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

ΜΕΘΟΔΟΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΜΕΣΩ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

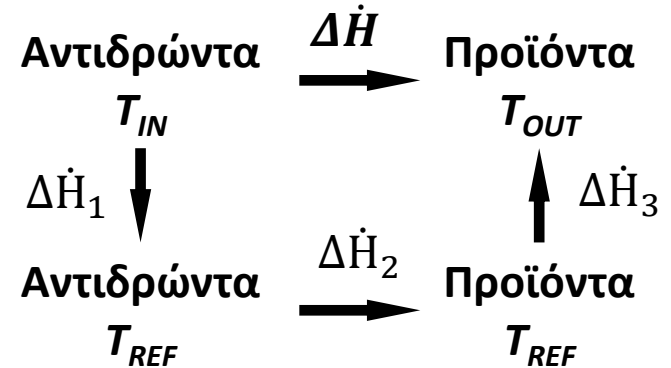
Η μέθοδος χρησιμοποιείται όταν έχω **1 μόνο αντίδραση**
και **γνωρίζω την $\Delta\hat{H}_r^o$**

Βήμα 1: Συνθήκες αναφοράς, συνήθως 25°C, 1 atm,
αντιδρώντα, προϊόντα ή σε αδρανή

Βήμα 2: Προσδιορίζω την έκταση της αντίδρασης ξ ή ξ

Βήμα 3: Κατασκευάζω πίνακα $\dot{n}_{i,IN}, \hat{H}_{i,IN}, \dot{n}_{i,OUT}, \hat{H}_{i,OUT}$

Βήμα 4: Υπολογίζω την μεταβολή της ενθαλπίας:



$$\Delta\dot{H} = \underbrace{\left(- \sum \dot{n}_{i,IN} \cdot \hat{H}_{i,IN} \right)}_{\Delta\dot{H}_1} + \underbrace{\xi \cdot \Delta\hat{H}_r^o}_{\Delta\dot{H}_2} + \underbrace{\sum \dot{n}_{i,OUT} \cdot \hat{H}_{i,OUT}}_{\Delta\dot{H}_3}$$

ΜΕΘΟΔΟΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΜΕΣΩ ΕΝΘΑΛΠΙΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ

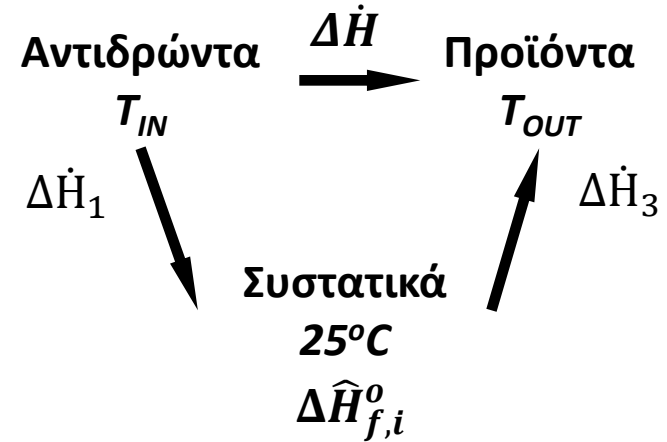
Η μέθοδος είναι αποτελεσματική για
πολλαπλές εξισώσεις και δεν γνωρίζω $\Delta \hat{H}_r^o$

Βήμα 1: Συνθήκες αναφοράς, 25°C, 1 atm

Βήμα 2: Πίνακας ($\dot{n}_{i,IN}$, $\hat{H}_{i,IN}$, $\dot{n}_{i,OUT}$, $\hat{H}_{i,OUT}$)

Βήμα 3α: Από πίνακες ενθαλπίας, βρίσκουμε την $\hat{H}_i$
για όσα συστατικά (ή στοιχεία) μπορούμε,
για την ζητούμενη T_{IN} ή T_{OUT}

Βήμα 3β: Για τα υπόλοιπα, αναζητούμε τις $\Delta \hat{H}_{f,i}^o$ και
ανάγουμε στην αντίστοιχη T (πίνακες ή c_p)



$$\Delta \dot{H} = \underbrace{\sum \dot{n}_{i,OUT} \cdot \hat{H}_{i,OUT}}_{\Delta \dot{H}_3} - \underbrace{\sum \dot{n}_{i,IN} \cdot \hat{H}_{i,IN}}_{\Delta \dot{H}_1}$$

Table B.8 Specific Enthalpies of Selected Gases: SI Units

$\hat{H}$ (kJ/mol)							
Reference state: Gas, $P_{\text{ref}} = 1 \text{ atm}$, $T_{\text{ref}} = 25^\circ\text{C}$							
T	Air	O ₂	N ₂	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O
0	-0.72	-0.73	-0.73	-0.72	-0.73	-0.92	-0.84
25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
100	2.19	2.24	2.19	2.16	2.19	2.90	2.54
200	5.15	5.31	5.13	5.06	5.16	7.08	6.01
300	8.17	8.47	8.12	7.96	8.17	11.58	9.57
400	11.24	11.72	11.15	10.89	11.25	16.35	13.23

TABLE D.2 Enthalpies of Paraffinic Hydrocarbon Vapors, C_1 – C_6 (J/g mol) (at 1 atm)
To convert to Btu/lb mol, multiply by 0.4306.

K	C_1	C_2	C_3	n - C_4	i - C_4	n - C_5	n - C_6
273	0						
291	630	912	1,264	1,709	1,658	2,125	2,545
298	879	1,277	1,771	2,394	2,328	2,976	3,563
300	950	1,383	1,919	2,592	2,522	3,222	3,858
400	4,740	7,305	10,292	13,773	13,623	17,108	20,463
500	9,100	14,476	20,685	27,442	27,325	34,020	40,622
600	14,054	22,869	32,777	43,362	43,312	53,638	64,011
700	19,585	32,342	46,417	61,186	61,220	75,604	90,123
800	25,652	42,718	61,337	80,600	80,767	99,495	118,532
900	32,204	53,931	77,404	101,378	101,754	125,101	148,866
1,000	39,204	65,814	94,432	123,428	123,971	152,213	181,041
1,100	46,567	78,408	112,340	146,607	147,234	180,665	214,764
1,200	54,308	91,504	131,042	170,707	171,418	210,246	249,868
1,300	62,383	105,143	150,331	195,727	196,480	240,872	286,143
1,400	70,709	119,202	170,205	221,375	222,212	272,378	323,465
1,500	79,244	133,678	190,581	247,650	248,571	304,595	361,539
1,600	88,031						
1,800	106,064						
2,000	124,725						
2,200	143,804						
2,500	173,050						

TABLE D.3 Enthalpies of Other Hydrocarbon Vapors (J/g mol) (at 1 atm)
To convert to Btu/lb mol, multiply by 0.4306.

K	Ethylene	Propylene	i- Butene	iso- Butene	Acety- lene	Benzene
273	0	0	0	0	0	0
291	753	1,104	1,536	1,538	769	1,381
298	1,054	1,548	2,154	2,154	1,075	1,945
300	1,125	1,665	2,313	2,322	1,163	2,109
400	6,008	8,882	12,455	12,367	5,899	11,878
500	11,890	17,572	24,765	24,468	11,125	24,372
600	18,648	27,719	38,911	38,425	16,711	39,150
700	26,158	39,049	54,643	53,889	22,556	55,840
800	34,329	51,379	71,755	70,793	28,686	74,015
900	43,053	64,642	89,997	88,826	35,074	93,471
1,000	52,258	78,742	109,286	107,947	41,635	113,972
1,100	61,923	93,470	129,494	123,846	48,388	135,394
1,200	71,964	108,825	150,456	148,866	55,271	157,611
1,300	82,341	124,683	172,087	170,414	62,342	180,456
1,400	92,968	141,000	194,304	188,363	69,622	203,844
1,500	103,888	157,736	217,065	215,183	76,944	227,777

TABLE D.4 Enthalpies of Nitrogen and Some of its Oxides (J/g mol) (at 1 atm)
To convert to Btu/lb mol, multiply by 0.4306.

K	N ₂	NO	N ₂ O	NO ₂	N ₂ O ₄
273	0	0	0	0	0
291	524	537	686	658	1,384
298	728	746	957	917	1,937
300	786	686	1,034	985	2,083
400	3,695	3,785	5,121	4,865	10,543
500	6,644	6,811	9,582	9,070	19,915
600	9,627	9,895	14,386	13,564	30,124
700	12,652	13,054	19,513	18,305	
800	15,756	16,292	24,950	23,242	
900	18,961	19,597	30,693	28,334	
1,000	22,171	22,970	36,748	33,551	
1,100	25,472	26,392	43,129	38,869	
1,200	28,819	29,861	49,862	44,266	
1,300	32,216	33,371		49,731	
1,400	35,639	36,915		55,258	
1,500	39,145	40,488		60,826	
1,750	47,940	49,505			
2,000	56,902	58,634			
2,250	65,981	67,856			
2,500	75,060	77,127			

TABLE D.5 Enthalpies of Sulfur Compound Vapors (J/g mol) (at 1 atm)
To convert to Btu/lb mol, multiply by 0.4306.

K	S ₂ (g)	SO ₂	SO ₃	H ₂ S	CS ₂
273	0	0	0	0	0
291	579	706	899	607	807
298	805	984	1,255	845	1,125
300	869	1,064	1,338	909	1,217
400	4,196	5,234	6,861	4,372	5,995
500	7,652	9,744	13,033	7,978	11,108
600	11,192	14,514	19,832	11,752	16,455
700	14,790	19,501	27,154	15,706	21,974
800	18,426	24,647	34,748	19,840	27,631
900	22,087	29,915	42,676	24,145	33,388
1,000	25,769	35,275	50,835	28,610	39,220
1,100	29,463	40,706	59,203	33,216	45,103
1,200	33,174	46,191	67,738	37,953	51,044
1,300	36,898	51,714	76,399	42,802	57,027
1,400	40,630	57,320		47,739	63,052
1,500	44,371	62,927		52,802	69,119
1,600	48,116	68,533		57,906	75,186
1,700	51,881	74,182		63,094	81,295
1,800	55,605	79,872		68,324	87,361
1,900	59,370	85,520			
2,000	63,136	91,253			
2,500	82,006	119,871			
3,000	100,959	148,657			

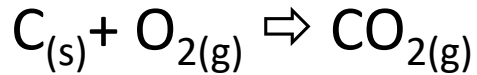
Table B.1 Selected Physical Property Data^a

Compound	Formula	Mol. Wt.	SG (20°/4°)	$T_m(^{\circ}\text{C})^b$	$\Delta\hat{H}_m(T_m)^{c,j}$ kJ/mol	$T_b(^{\circ}\text{C})^d$	$\Delta\hat{H}_v(T_b)^{e,j}$ kJ/mol	$T_c(\text{K})^f$	$P_c(\text{atm})^g$	$(\Delta\hat{H}_f^{\circ})^{h,j}$ kJ/mol	$(\Delta\hat{H}_c^{\circ})^{i,j}$ kJ/mol
Acetaldehyde	CH ₃ CHO	44.05	0.783 ¹⁸⁹	-123.7	—	20.2	25.1	461.0	—	-166.2(g)	1192.4(g)
Acetic acid	CH ₃ COOH	60.05	1.049	16.6	12.09	118.2	24.39	594.8	57.1	-486.18(l)	-871.69(l)
										-438.15(g)	-919.73(g)
Acetone	C ₃ H ₆ O	58.08	0.791	-95.0	5.69	56.0	30.2	508.0	47.0	-248.2(l)	1785.7(l)
										-216.7(g)	1821.4(g)
Acetylene	C ₂ H ₂	26.04	—	—	—	-81.5	17.6	309.5	61.6	+226.75(g)	1299.6(g)



- **Καύση (combustion):**

Ταχεία αντίδραση με O_2 (οξειδωση) σε υψηλή T



- **Πρότυπη ενθαλπία καύσης $\Delta\hat{H}_c^\circ$** είναι η ενθαλπία της αντίδρασης τέλειας καύσης για $T = 25^\circ C$ και $P = 1 \text{ atm}$ (προκύπτει συνήθως από πίνακες, π.χ. Z.1 Παράρτημα).
- Στην καύση εκμεταλλευόμαστε τον ισχυρά **εξώθερμο χαρακτήρα** της αντίδρασης ($\Delta\hat{H}_c^\circ < 0$) για την παραγωγή θερμότητας.



- $\Delta\hat{H}_c^o = 0$ για $\text{CO}_2 (\text{g})$, $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$, $\text{HCl} (\text{aq})$, $\text{O}_2 (\text{g})$, και άλλα προϊόντα καύσης
- Καύσιμα: Στερεά, Υγρά, Αέρια (ενώσεις άνθρακα).
- Οι αντιδράσεις καύσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό ενθαλπιών άλλων αντιδράσεων (μέσω του νόμου του Hess).

$$\Delta\hat{H}_r^o = - \left[\sum_{\text{προϊόντα}} |\nu_i| \cdot \Delta\hat{H}_{c,i}^o - \sum_{\text{αντιδρώντα}} |\nu_i| \cdot \Delta\hat{H}_{c,i}^o \right]$$

ΠΡΟΤΥΠΗ ΕΝΘΑΛΠΙΑ ΚΑΥΣΗΣ $\Delta\hat{H}_c^\circ$ - ΠΙΝΑΚΕΣ

Table B.1 Selected Physical Property Data^a

Compound	Formula	Mol. Wt.	SG (20°/4°)	$T_m(^{\circ}\text{C})^b$	$\Delta\hat{H}_m(T_m)^{c,j}$ kJ/mol	$T_b(^{\circ}\text{C})^d$	$\Delta\hat{H}_v(T_b)^{e,j}$ kJ/mol	$T_c(\text{K})^f$	$P_c(\text{atm})^g$	$(\Delta\hat{H}_f^\circ)^{h,j}$ kJ/mol	$(\Delta\hat{H}_c^\circ)^{i,j}$ kJ/mol
Acetaldehyde	CH ₃ CHO	44.05	0.783 ^{18p}	-123.7	—	20.2	25.1	461.0	—	-166.2(g)	-1192.4(g)
Acetic acid	CH ₃ COOH	60.05	1.049	16.6	12.09	118.2	24.39	594.8	57.1	-486.18(l) -438.15(g)	-871.69(l) -919.73(g)
Acetone	C ₃ H ₆ O	58.08	0.791	-95.0	5.69	56.0	30.2	508.0	47.0	-248.2(l) -216.7(g)	-1785.7(l) -1821.4(g)
Acetylene	C ₂ H ₂	26.04	—	—	—	-81.5	17.6	309.5	61.6	+226.75(g)	-1299.6(g)
Ammonia	NH ₃	17.03	—	-77.8	5.653	-33.43	23.351	405.5	111.3	-67.20(l) -46.19(g)	-382.58(g)
Ammonium hydroxide	NH ₄ OH	35.03	—	—	—	—	—	—	—	-366.48(aq)	—
Ammonium nitrate	NH ₄ NO ₃	80.05	1.725 ^{25p}	169.6	5.4	Decomposes at 210°C				-365.14(c) -399.36(aq)	—
Ammonium sulfate	(NH ₄) ₂ SO ₄	132.14	1.769	513	—	Decomposes at 513°C after melting				-1179.3(c) -1173.1(aq)	—
Aniline	C ₆ H ₇ N	93.12	1.022	-6.3	—	184.2	—	699	52.4	—	—
Benzaldehyde	C ₆ H ₅ CHO	106.12	1.046	-26.0	—	179.0	38.40	—	—	-88.83(l) -40.04(g)	-3520.0(l) —
Benzene	C ₆ H ₆	78.11	0.879	5.53	9.837	80.10	30.765	562.6	48.6	+48.66(l) +82.93(g)	-3267.6(l) -3301.5(g)
Benzoic acid	C ₇ H ₆ O ₂	122.12	1.266 ^{15p}	122.2	—	249.8	—	—	—	—	-3226.7(g)
Ethane	C ₂ H ₆	30.07	—	-183.3	2.859	-88.6	14.72	305.4	48.2	-84.67(g)	-1559.9(g)

ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

- Θερμογόνος (θερμαντική) δύναμη καυσίμου ορίζεται ως ($-\Delta\hat{H}_c^\circ$).
- Ανώτερη θερμογόνος δύναμη (**AΘΔ - HHV**) - όταν το H_2O είναι σε υγρή μορφή (νερό).
- Κατώτερη (ή καθαρή) θερμογόνος δύναμη (**KΘΔ - LHV**) - όταν το H_2O είναι σε αέρια μορφή (ατμός).
- Η διαφορά AΘΔ και KΘΔ είναι η θερμότητα εξάτμισης του νερού.
- Στις περισσότερες διαδικασίες καύσης οι συνθήκες T είναι τέτοιες ώστε το νερό είναι σε μορφή ατμού.

$$HHV = LHV + n_{H_2O, g} \cdot \Delta\hat{H}_v$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 7

Βρείτε από Πίνακες την ενθαλπία καύσης ($\Delta \hat{H}_c^\circ$) του C_2H_6 .

$$\Delta \hat{H}_c^\circ = -1559.9 \text{ kJ/mol}$$

Προσοχή: Η πρότυπη ενθαλπία καύσης που δίνεται στον πίνακα B.1 αναφέρεται σε πρότυπη κατάσταση προϊόντων $CO_2(g)$, $H_2O(l)$, $SO_2(g)$ και $N_2(g)$. Για τον υπολογισμό της $\Delta \hat{H}_c^\circ$ με προϊόν $H_2O(g)$, προσθέτουμε $n_w \cdot 44.01 \text{ kJ}$, στην τιμή του πίνακα, όπου $n_w = \text{moles } H_2O \text{ που παραγονται} / \text{mol καυσιμου που καίγεται}$

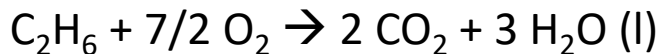
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 8

Υπολογίστε την πρότυπη ενθαλπία καύσης του C_2H_6 από τις ενθαλπίες σχηματισμού αντιδρώντων και προϊόντων ($\Delta \hat{H}_f^\circ$).

$$\Delta \hat{H}_f^\circ : C_2H_6 [-84.67], O_2 [0], CO_2 [-393.5], H_2O(l) [-285.84] \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta \hat{H}_c^\circ = -1559.9 \text{ kJ/mol}$$

Αντίδραση:



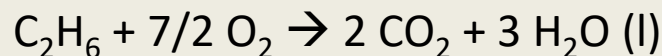
$$\begin{aligned} \Delta \hat{H}_c^\circ &= -1 \cdot \Delta \hat{H}_{f, C_2H_6}^\circ - 7/2 \cdot \Delta \hat{H}_{f, O_2}^\circ + 2 \cdot \Delta \hat{H}_{f, CO_2}^\circ + 3 \cdot \Delta \hat{H}_{f, H_2O(l)}^\circ \\ &= -1 \cdot (-84.67) - 7/2 \cdot 0 + 2 \cdot (-393.5) + 3 \cdot (-285.84) = -1559.9 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 9

Υπολογίστε την Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη (ΑΘΔ) και την Κατώτερη Θερμογόνο Δύναμη (ΚΘΔ) του C_2H_6 .

$$\text{ΑΘΔ} = 1559.9 \text{ kJ/mol}, \text{ ΚΘΔ} = 1427.9 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{ΑΘΔ} = -\Delta \hat{H}_c^\circ = -(-1559.9) = 1559.9 \text{ kJ/mol}$$



$$\text{ΚΘΔ} = -(-1559.9 + 3 \cdot 44.01) = 1427.9 \text{ kJ/mol}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 10

Βρείτε την πρότυπη ενθαλπία για την παρακάτω αντίδραση ($\Delta \hat{H}_r^\circ$), βασιζόμενοι στις ενθαλπίες καύσης αντιδρώντων και προϊόντων.



$$\Delta \hat{H}_c^\circ : C_2H_5OH [-1366.9], CH_3COOH [-871.69], \\ C_2H_5COOCH_3 [-2254.13], H_2O(l) 0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta \hat{H}_r^\circ = -\Delta \hat{H}_{c, C_2H_5OH}^\circ - \Delta \hat{H}_{c, CH_3COOH}^\circ + \Delta \hat{H}_{c, C_2H_5COOCH_3}^\circ + \Delta \hat{H}_{c, H_2O}^\circ \quad \Rightarrow$$

$$\Delta \hat{H}_r^\circ = -(-1366.9) - (-871.69) + (-2254.13) + 0 = 15.54 \text{ kJ mol}$$

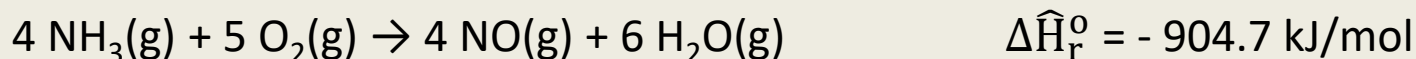
ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΜΜΩΝΙΑΣ

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 11



100 mol/s NH_3 και 200 mol/s O_2 τροφοδοτούνται στους 25°C σε αντιδραστήρα (απόλυτης) πίεσης 1 atm, όπου η NH_3 καταναλώνεται πλήρως. Τα αέρια προϊόντα απομακρύνονται στους 300°C.

Η αντίδραση οξείδωσης της NH_3 είναι η παρακάτω:



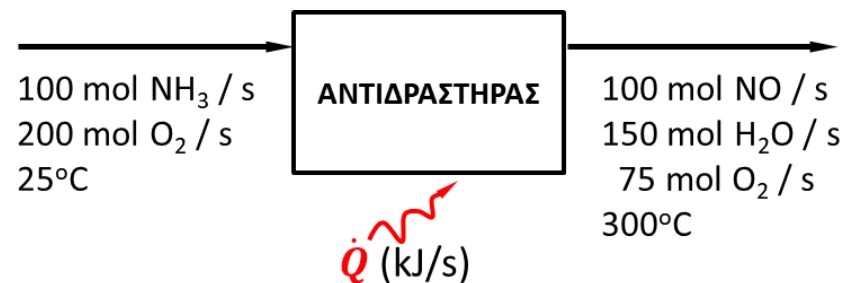
Να υπολογιστεί η απαιτούμενη παροχή θερμότητας που πρέπει να προσάγεται στον αντιδραστήρα ή να απάγεται από τον αντιδραστήρα.



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 11



$$\Delta \hat{H}_r^\circ = -904.7 \text{ kJ/mol}$$



ΛΥΣΗ:

Αφού δίνεται η $\Delta \hat{H}_r^\circ$ και αφορά 1 αντίδραση επιλέγω μέθοδο ενθαλπίας αντίδρασης

$$\Delta \dot{H} + \cancel{\Delta \dot{E}_k} + \cancel{\Delta \dot{E}_p} = \dot{Q} - \cancel{\dot{W}}$$

Ουσία	$\dot{n}_{i,IN}$	$\hat{H}_{i,IN}$	$\dot{n}_{i,OUT}$	$\hat{H}_{i,OUT}$
NH ₃	100	0		
O ₂	200	0	75	$\hat{H}_1$
NO	-		100	$\hat{H}_2$
H ₂ O	-		150	$\hat{H}_3$

Επιλέγουμε συνθήκες αναφοράς 25°C, 1 atm
[NH₃, O₂, NO, H₂O (v)]

Πίνακες ενθαλπίας
Υπολογισμός μέσω c_p

Table B.8 Specific Enthalpies of Selected Gases: SI Units

$\hat{H}$ (kJ/mol)							
Reference state: Gas, $P_{\text{ref}} = 1 \text{ atm}$, $T_{\text{ref}} = 25^\circ\text{C}$							
T	Air	O ₂	N ₂	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O
0	-0.72	-0.73	-0.73	-0.72	-0.73	-0.92	-0.84
25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
100	2.19	2.24	2.19	2.16	2.19	2.90	2.54
200	5.15	5.31	5.13	5.06	5.16	7.08	6.01
300	8.17	8.47	8.12	7.96	8.17	11.58	9.57
400	11.24	11.72	11.15	10.89	11.25	16.35	13.23
500	14.37	15.03	14.24	13.83	14.38	21.34	17.01
600	17.55	18.41	17.39	16.81	17.57	26.53	20.91
700	20.80	21.86	20.59	19.81	20.82	31.88	24.92
800	24.10	25.35	23.86	22.85	24.13	37.36	29.05
900	27.46	28.89	27.19	25.93	27.49	42.94	33.32
1000	30.86	32.47	30.56	29.04	30.91	48.60	37.69
1100	34.31	36.07	33.99	32.19	34.37	54.33	42.18
1200	37.81	39.70	37.46	35.39	37.87	60.14	46.78
1300	41.34	43.38	40.97	38.62	41.40	65.98	51.47
1400	44.89	47.07	44.51	41.90	44.95	71.89	56.25
1500	48.45	50.77	48.06	45.22	48.51	77.84	61.09

ΠΙΝΑΚΕΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

Table B.2 Heat Capacities^a

$$\text{Form 1: } C_p[\text{kJ}/(\text{mol}\cdot^\circ\text{C})] \text{ or } [\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})] = a + bT + cT^2 + dT^3$$

$$\text{Form 2: } C_p[\text{kJ}/(\text{mol}\cdot^\circ\text{C})] \text{ or } [\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})] = a + bT + cT^{-2}$$

Example: $(C_p)_{\text{acetone(g)}} = 0.07196 + (20.10 \times 10^{-5})T - (12.78 \times 10^{-8})T^2 + (34.76 \times 10^{-12})T^3$, where T is in $^\circ\text{C}$.

Note: The formulas for gases are strictly applicable at pressures low enough for the ideal gas equation of state to apply.

Compound	Formula	Mol. Wt.	State	Form	Temp. Unit	$a \times 10^3$	$b \times 10^5$	$c \times 10^8$	$d \times 10^{12}$	Range (Units of T)
Acetone	CH ₃ COCH ₃	58.08	l	1	$^\circ\text{C}$	123.0	18.6			-30-60
			g	1	$^\circ\text{C}$	71.96	20.10	-12.78	34.76	0-1200
Acetylene	C ₂ H ₂	26.04	g	1	$^\circ\text{C}$	42.43	6.053	-5.033	18.20	0-1200
Air		29.0	g	1	$^\circ\text{C}$	28.94	0.4147	0.3191	-1.965	0-1500
			g	1	K	28.09	0.1965	0.4799	-1.965	273-1800
Ammonia	NH ₃	17.03	g	1	$^\circ\text{C}$	35.15	2.954	0.4421	-6.686	0-1200
Formaldehyde	CH ₂ O	30.03	g	1	$^\circ\text{C}$	34.28	4.268	0.0000	-8.694	0-1200
Methane	CH ₄	16.04	g	1	$^\circ\text{C}$	34.31	5.469	0.3661	-11.00	0-1200
Methyl cyclopentane	C ₆ H ₁₂	84.16	g	1	$^\circ\text{C}$	98.83	45.857	-30.44	83.81	0-1200
Nitric acid	HNO ₃	63.02	l	1	$^\circ\text{C}$	110.0				25
Nitric oxide	NO	30.01	g	1	$^\circ\text{C}$	29.50	0.8188	-0.2925	0.3652	0-3500

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 11



$$\Delta \hat{H}_r^\circ = -904.7 \text{ kJ/mol}$$

ΛΥΣΗ:

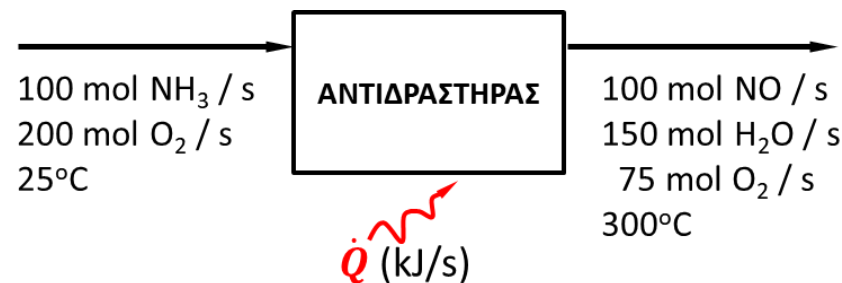
O_2 : Πίνακας B.8 $\hat{H}_{25, \text{O}_2} = 0$,

H_2O : Πίνακας B.8 $\hat{H}_{25, \text{H}_2\text{O}} = 0$

NO : Πίνακας B.2

$$c_p = 29.50 \times 10^{-3} + 0.8188 \times 10^{-5} T - 0.2925 \times 10^{-8} T^2 + 0.3652 \times 10^{-12} T^3$$

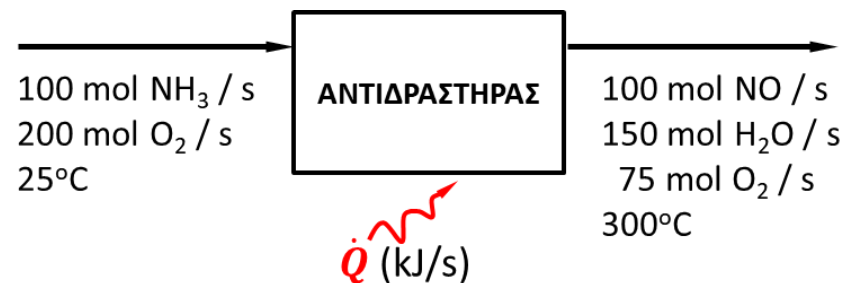
$$\Rightarrow \hat{H}_2 = \int_{25}^{300} c_{p, \text{NO}} dT = 8.453 \text{ kJ/mol}$$



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 11



$$\Delta \hat{H}_r^o = -904.7 \text{ kJ/mol}$$



ΛΥΣΗ:

$$\Delta \dot{H} = \dot{\xi} \cdot \Delta H_r^o + \sum \dot{n}_{i,OUT} \cdot \hat{H}_{i,OUT} - \sum \dot{n}_{i,IN} \cdot \hat{H}_{i,IN}$$

αρκεί, επομένως, να υπολογίσουμε το $\dot{\xi}$

$$\dot{n}_{out} = \dot{n}_{in} \pm \nu_{\text{NH}_3} \cdot \dot{\xi} \rightarrow \dot{\xi} = \frac{\dot{n}_{out} - \dot{n}_{in}}{\nu_{\text{NH}_3}} = \frac{100 - 0}{4} = 25 \text{ mol/s}$$

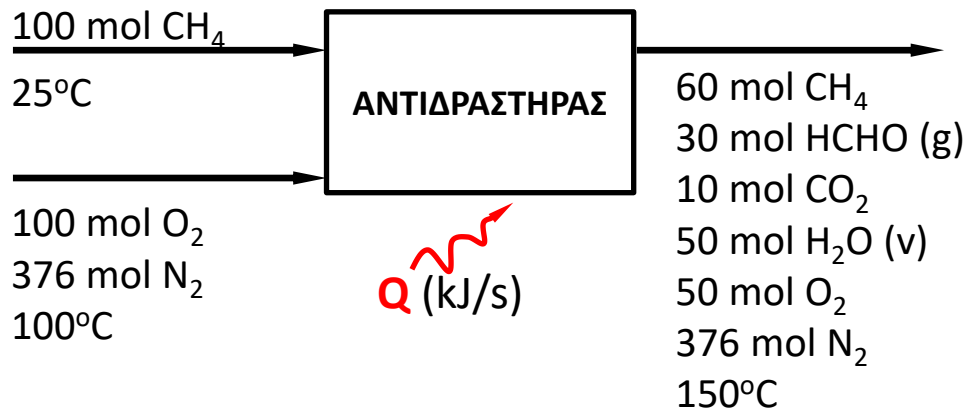
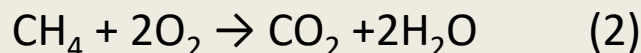
$$\Delta \dot{H} = 25 \cdot (-904.7) + [75 \cdot 8.470 + 100 \cdot 8.453 + 150 \cdot 9.570] \Rightarrow$$

$$\Delta \dot{H} = \dot{Q} = -19700 \text{ kJ/s} = -19700 \text{ kW}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 12



Μεθάνιο (CH_4) οξειδώνεται παρουσία αέρα προς φορμαλδεΰδη (HCHO) σύμφωνα με την αντίδραση (1), αλλά ταυτόχρονα πραγματοποιείται και παράλληλη αντίδραση (2). Θεωρώντας την πίεση σταθερή (1 atm) να υπολογίσετε τη θερμότητα (kJ) που απάγεται ή προσφέρεται έχοντας ως βάση υπολογισμού την τροφοδοσία 100 mol CH_4 .



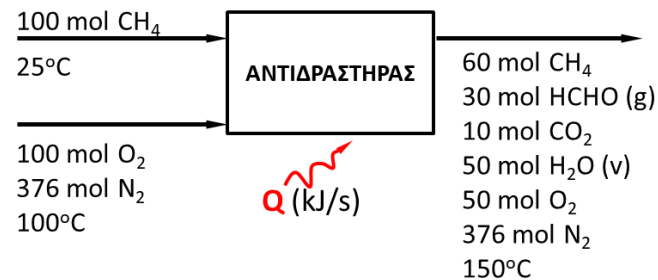
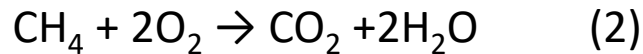
Οι πρότυπες θερμότητες σχηματισμού (25°C, 1 atm) των ενώσεων είναι:

$$\Delta \hat{H}_f^\circ(\text{CH}_4) = -74.85 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta \hat{H}_f^\circ(\text{HCHO}) = -115.90 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta \hat{H}_f^\circ(\text{CO}_2) = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

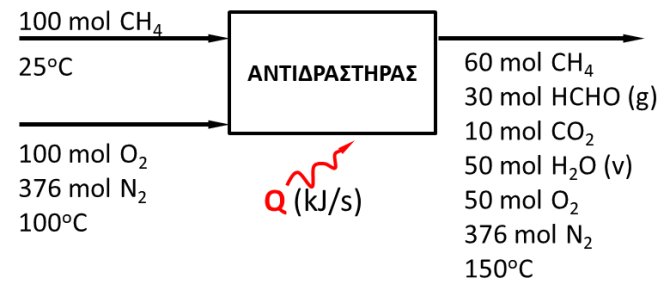
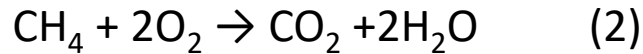
$$\Delta \hat{H}_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -241.83 \text{ kJ/mol}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 12**ΛΥΣΗ:**

Ουσία	$n_{i,IN}$	$\hat{H}_{i,IN}$	$n_{i,OUT}$	$\hat{H}_{i,OUT}$
CH ₄	100	$\hat{H}_1$	60	$\hat{H}_4$
O ₂	100	$\hat{H}_2$	50	$\hat{H}_5$
N ₂	376	$\hat{H}_3$	376	$\hat{H}_6$
HCHO	-		30	$\hat{H}_7$
CO ₂			10	$\hat{H}_8$
H ₂ O			50	$\hat{H}_9$

Συνθήκες αναφοράς:
25°C, 1 atm

[C (s), O₂(g), H₂ (g), N₂]

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 12

$$\text{CH}_4 (25^\circ\text{C}) \quad \hat{H}_1 = \Delta \hat{H}_{f,\text{CH}_4}^0 = -74.85 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{O}_2 (100^\circ\text{C}) \quad \text{Πίνακας B.8 (βλ. επόμε. σελ.)} \rightarrow \hat{H}_2 = 2.24 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{N}_2 (100^\circ\text{C}) \quad \text{Πίνακας B.8 (βλ. επόμε. σελ.)} \rightarrow \hat{H}_3 = 2.19 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{CH}_4 (150^\circ\text{C}) \quad \hat{H}_4 = \Delta \hat{H}_{f,\text{CH}_4}^0 + \int_{25}^{150} c_{P,\text{CH}_4} dT = -74.85 + 4.90 = -69.95 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{O}_2 (150^\circ\text{C}) \quad \text{Πίνακας B.8 (βλ. επόμε. σελ.)} \rightarrow \hat{H}_5 = 3.78 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{N}_2 (150^\circ\text{C}) \quad \text{Πίνακας B.8 (βλ. επόμε. σελ.)} \rightarrow \hat{H}_6 = 3.66 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{HCHO} (150^\circ\text{C}) \quad \hat{H}_7 = \Delta \hat{H}_{f,\text{HCHO}}^0 + \int_{25}^{150} c_{P,\text{HCHO}} dT = -115.90 + 4.75 = -111.15 \text{ kJ/mol}$$

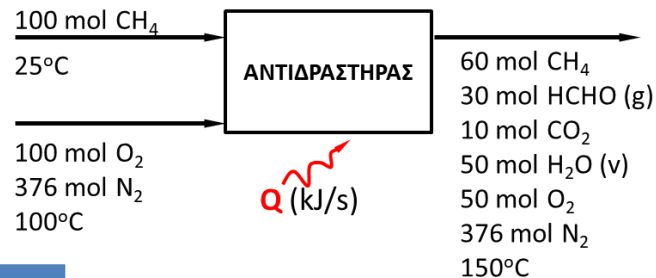
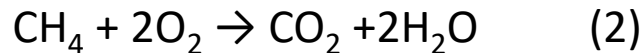
$$\text{CO}_2 (150^\circ\text{C}) \quad \hat{H}_8 = \Delta \hat{H}_{f,\text{CO}_2}^0 + \hat{H}_{\text{CO}_2 @ 150^\circ\text{C}} = -393.5 + 4.75 = -388.6 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{H}_2\text{O} (v, 150^\circ\text{C}) \quad \hat{H}_9 = \Delta \hat{H}_{f,\text{H}_2\text{O},v}^0 + \hat{H}_{\text{H}_2\text{O},v} = -241.83 + 4.27 = -237.56 \text{ kJ/mol}$$

Table B.8 Specific Enthalpies of Selected Gases: SI Units

$\hat{H}$ (kJ/mol)							
Reference state: Gas, $P_{\text{ref}} = 1 \text{ atm}$, $T_{\text{ref}} = 25^\circ\text{C}$							
T	Air	O ₂	N ₂	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O
0	-0.72	-0.73	-0.73	-0.72	-0.73	-0.92	-0.84
25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
100	2.19	2.24	2.19	2.16	2.19	2.90	2.54
200	5.15	5.31	5.13	5.06	5.16	7.08	6.01
300	8.17	8.47	8.12	7.96	8.17	11.58	9.57
400	11.24	11.72	11.15	10.89	11.25	16.35	13.23
500	14.37	15.03	14.24	13.83	14.38	21.34	17.01
600	17.55	18.41	17.39	16.81	17.57	26.53	20.91
700	20.80	21.86	20.59	19.81	20.82	31.88	24.92
800	24.10	25.35	23.86	22.85	24.13	37.36	29.05
900	27.46	28.89	27.19	25.93	27.49	42.94	33.32
1000	30.86	32.47	30.56	29.04	30.91	48.60	37.69
1100	34.31	36.07	33.99	32.19	34.37	54.33	42.18
1200	37.81	39.70	37.46	35.39	37.87	60.14	46.78
1300	41.34	43.38	40.97	38.62	41.40	65.98	51.47
1400	44.89	47.07	44.51	41.90	44.95	71.89	56.25
1500	48.45	50.77	48.06	45.22	48.51	77.84	61.09

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 12



Ουσία	$n_{i,IN}$	$\hat{H}_{i,IN}$	$n_{i,OUT}$	$\hat{H}_{i,OUT}$
CH ₄	100	-74.85	60	- 69.95
O ₂	100	2.24	50	3.78
N ₂	376	2.19	376	3.66
HCHO	-		30	- 111.15
CO ₂			10	- 388.6
H ₂ O			50	- 237.56

Συνθήκες αναφοράς:
25°C, 1 atm

[C (s), O₂(g), H₂ (g), N₂]

$$Q = \Delta H = \sum n_{i,OUT} \cdot \hat{H}_{i,OUT} - \sum n_{i,IN} \cdot \hat{H}_{i,IN} = -15300 \text{ kJ}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 13



Η αφυδρογόνωση της αιθανόλης σε ακεταλδεϋδη γίνεται σε αντιδραστήρα. Η τροφοδοσία έχει ρυθμό 150 mol/s στους 300°C και περιέχει 90% αιθανόλη και το υπόλοιπο είναι ακεταλδεϋδη. Ο ρυθμός παροχής θερμότητας είναι 2440 kW, ενώ η Τ εξόδου είναι 253°C.



- (i) Προσδιορίστε βαθμούς ελευθερίας (ατομική θεώρηση)
- (ii) Υπολογίστε το βαθμό μετατροπής της αιθανόλης (**0.319**)

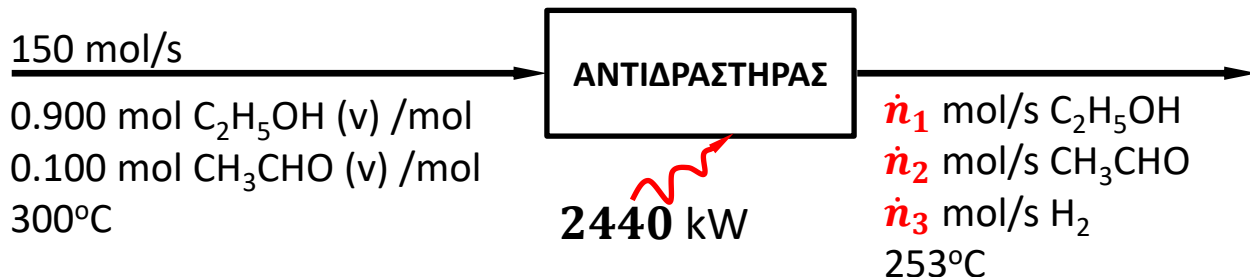
Δεδομένα:

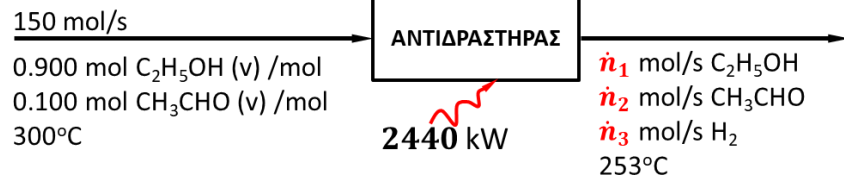
$$\Delta \hat{H}_f^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -235.31 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta \hat{H}_f^0(\text{CH}_3\text{CHO}) = -166.20 \text{ kJ/mol}$$

$$C_p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.06134 + 15.72 \times 10^{-5} T - 8.749 \times 10^{-8} T^2 + 19.83 \times 10^{-12} T^3$$

$$C_p(\text{CH}_3\text{CHO}) = 0.05048 + 1.326 \times 10^{-4} T - 8.050 \times 10^{-8} T^2 + 2.380 \times 10^{-12} T^3$$



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 13

ΠΡΟΣΟΧΗ

ΛΥΣΗ:

(i) Βαθμοί ελευθερίας:Άγνωστοι ($\dot{n}_1, \dot{n}_2, \dot{n}_3$) **3** – Ατομ. Ισοζ. Μάζας (C, H) **2** – Ισοζ. Ενέργειας **1** = 0(ii) Ισοζύγια Μάζας:

Συν. Ισοζ. Μάζας C: ΕΙΣΟΔΟΣ + ΕΞΟΔΟΣ

$$0.9 \cdot 150 \cdot \frac{2 \text{ mol C}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}} + 0.1 \cdot 150 \cdot \frac{2 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CH}_3\text{CHO}} = \dot{n}_1 \cdot \frac{2 \text{ mol C}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}} + \dot{n}_2 \cdot \frac{2 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CH}_3\text{CHO}}$$

$$\Rightarrow \dot{n}_1 + \dot{n}_2 = 150 \text{ mol/s} \quad (1)$$

Συν. Ισοζ. Μάζας H: ΕΙΣΟΔΟΣ + ΕΞΟΔΟΣ

$$0.9 \cdot 150 \cdot \frac{6 \text{ mol H}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}} + 0.1 \cdot 150 \cdot \frac{4 \text{ mol H}}{1 \text{ mol CH}_3\text{CHO}} =$$

$$= \dot{n}_1 \cdot \frac{6 \text{ mol H}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}} + \dot{n}_2 \cdot \frac{4 \text{ mol H}}{1 \text{ mol CH}_3\text{CHO}} + \dot{n}_3 \cdot \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2}$$

$$\Rightarrow 3 \dot{n}_1 + 2 \dot{n}_2 + \dot{n}_3 = 435 \text{ mol/s} \quad (2)$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 13

150 mol/s

0.900 mol C₂H₅OH (v) /mol0.100 mol CH₃CHO (v) /mol

300°C

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ

2440 kW

 $\dot{n}_1$ mol/s C₂H₅OH $\dot{n}_2$ mol/s CH₃CHO $\dot{n}_3$ mol/s H₂

253°C

ΛΥΣΗ:

(ii) Ισοζύγια Ενέργειας:

$$\Delta \dot{H} + \cancel{\Delta \dot{E}_k} + \cancel{\Delta \dot{E}_p} = \dot{Q} - \cancel{\dot{W}}$$

$$\dot{Q} = \Delta \dot{H} = \sum \dot{n}_{i,OUT} \cdot \hat{H}_{i,OUT} - \sum \dot{n}_{i,IN} \cdot \hat{H}_{i,IN} \quad (3)$$

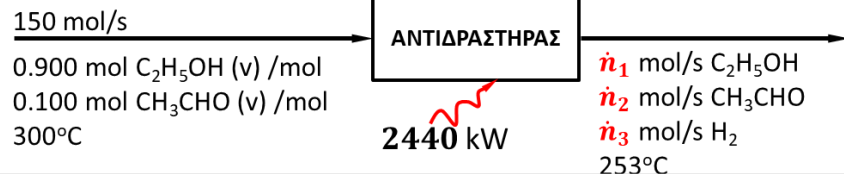
Ουσία	$\dot{n}_{i,IN}$	$\hat{H}_{i,IN}$	$\dot{n}_{i,OUT}$	$\hat{H}_{i,OUT}$
C ₂ H ₅ OH	135	$\hat{H}_1$	$\dot{n}_1$	$\hat{H}_3$
CH ₃ CHO	100	$\hat{H}_2$	$\dot{n}_2$	$\hat{H}_4$
H ₂			$\dot{n}_3$	$\hat{H}_5$

Συνθήκες αναφοράς:
25°C, 1 atm

[C (s), H₂ (g), O₂(g)]

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 13

ΕΠΙΛΥΣΗ ΜΕΣΩ ΕΝΘΑΛΠΙΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ



$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (300^\circ\text{C}) \quad \hat{H}_1 = \Delta \hat{H}_{f, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0 + \int_{25}^{300} c_{P, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} dT = -212.19 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{CH}_3\text{CHO} (300^\circ\text{C}) \quad \hat{H}_2 = \Delta \hat{H}_{f, \text{CH}_3\text{CHO}}^0 + \int_{25}^{300} c_{P, \text{CH}_3\text{CHO}} dT = -147.07 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (253^\circ\text{C}) \quad \hat{H}_3 = \Delta \hat{H}_{f, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0 + \int_{25}^{253} c_{P, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} dT = -216.81 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{CH}_3\text{CHO} (253^\circ\text{C}) \quad \hat{H}_4 = \Delta \hat{H}_{f, \text{CH}_3\text{CHO}}^0 + \int_{25}^{253} c_{P, \text{CH}_3\text{CHO}} dT = -150.90 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{H}_2 (253^\circ\text{C}) \quad \text{Πίνακας B.8 (βλ. επόμε. σελ.)} \rightarrow \quad \hat{H}_5 = 6.597 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Αντικατάσταση στην (3)} \quad \Rightarrow \quad 216.81 \dot{n}_1 + 150.90 \dot{n}_2 - 6.595 \dot{n}_3 = 28412 \quad (4)$$

$$\text{Επιλύοντας (1), (2), (4)} \quad \Rightarrow \quad \dot{n}_1 = 92.0 \text{ mol/s C}_2\text{H}_5\text{OH}, \quad \dot{n}_2 = 58.0 \text{ mol/s CH}_3\text{CHO}$$

$$\dot{n}_3 = 43.0 \text{ mol/s H}_2$$

$$\text{Βαθμός μετατροπής αιθανίου} = \frac{\dot{n}_{\text{αιθ. IN}} - \dot{n}_{\text{αιθ. OUT}}}{\dot{n}_{\text{αιθ. IN}}} = \frac{135 - 92}{135} = \mathbf{0.319}$$

Table B.8 Specific Enthalpies of Selected Gases: SI Units

$\hat{H}$ (kJ/mol)							
Reference state: Gas, $P_{\text{ref}} = 1 \text{ atm}$, $T_{\text{ref}} = 25^\circ\text{C}$							
T	Air	O ₂	N ₂	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O
0	-0.72	-0.73	-0.73	-0.72	-0.73	-0.92	-0.84
25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
100	2.19	2.24	2.19	2.16	2.19	2.90	2.54
200	5.15	5.31	5.13	5.06	5.16	7.08	6.01
300	8.17	8.47	8.12	7.96	8.17	11.58	9.57
400	11.24	11.72	11.15	10.89	11.25	16.35	13.23
500	14.37	15.03	14.24	13.83	14.38	21.34	17.01
600	17.55	18.41	17.39	16.81	17.57	26.53	20.91
700	20.80	21.86	20.59	19.81	20.82	31.88	24.92
800	24.10	25.35	23.86	22.85	24.13	37.36	29.05
900	27.46	28.89	27.19	25.93	27.49	42.94	33.32
1000	30.86	32.47	30.56	29.04	30.91	48.60	37.69
1100	34.31	36.07	33.99	32.19	34.37	54.33	42.18
1200	37.81	39.70	37.46	35.39	37.87	60.14	46.78
1300	41.34	43.38	40.97	38.62	41.40	65.98	51.47
1400	44.89	47.07	44.51	41.90	44.95	71.89	56.25
1500	48.45	50.77	48.06	45.22	48.51	77.84	61.09

