

ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΛΥΜΕΝΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΕΝΟΤΗΤΑ:

**«Πρότυπη Θερμότητα (Ενθαλπία) Σχηματισμού,
Θερμότητα (Ενθαλπία) της Αντίδρασης,
Ολοκλήρωση της Θερμότητας Σχηματισμού και της
Αισθητής Θερμότητας, Θερμότητα (Ενθαλπία)
Καύσης»**

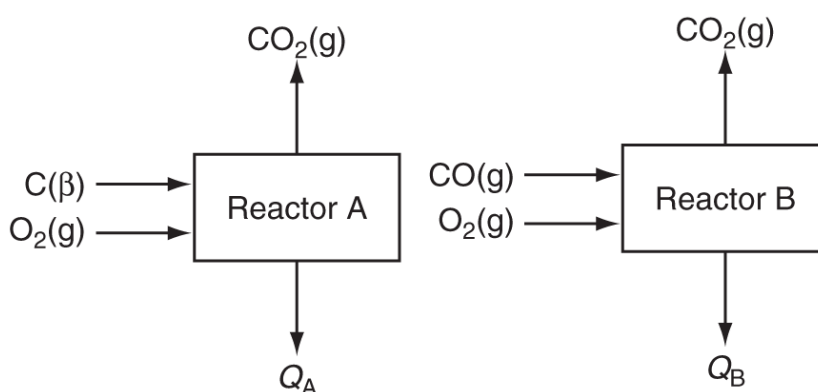
**Διδάσκοντες:
Γκαϊντατζής Γεώργιος
Δούναβης Αθανάσιος**

Ξάνθη, Εαρινό Εξάμηνο 2025

Παράδειγμα 10.1 Χρήση Πειραματικών Μετρήσεων Μεταφοράς Θερμότητας για τον Προσδιορισμό της Θερμότητας Σχηματισμού.

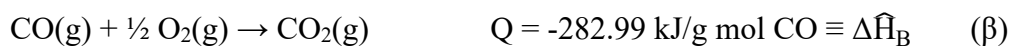
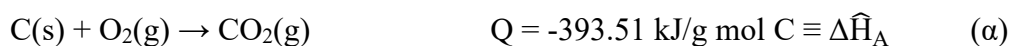
Ας υποθέσουμε ότι θέλουμε να υπολογίσουμε την πρότυπη θερμότητα σχηματισμού του CO χρησιμοποιώντας πειραματικά δεδομένα. Μπορούμε να πάρουμε το καθαρό CO που σχηματίζεται από την αντίδραση του C με το O₂ και να μετρήσουμε τη μεταφορά θερμότητας; Αυτό θα ήταν δύσκολο. Θα ήταν ευκολότερο πειραματικά αν πρώτα υπολογίζαμε τη θερμότητα της αντίδρασης σε πρότυπες συνθήκες για τις δύο χημικές αντιδράσεις των διεργασιών ροής που απεικονίζονται παρακάτω στο Σχήμα E10.1 (υποθέτοντας ότι αρχικά είχαμε καθαρό CO).

Σχήμα E10.1



Χρήση δύο κατάλληλων χημικών αντιδραστήρων για τον προσδιορισμό της θερμότητας σχηματισμού της αντίδρασης $C(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$

Reactor: Αντιδραστήρας



Βάση: 1 g mol των C και CO

Σύμφωνα με το νόμο του Hess, αφαιρούμε την Αντίδραση (β) από την (α), αφαιρούμε και τα αντίστοιχα $\Delta \hat{H}_i$ και αναδιατάσσουμε τις εξισώσεις ώστε να σχηματιστεί η επιθυμητή χημική αντίδραση



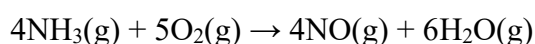
της οποίας η καθαρή θερμότητα της αντίδρασης ανά g mol CO αντιστοιχεί στη θερμότητα σχηματισμού του CO.

$$\Delta \hat{H}_{f, CO}^\circ = -393.51 - (-282.99) = -110.52 \text{ kJ/g mol CO}$$

Η εκτίμηση της επικινδυνότητας των διαφόρων χημικών ενώσεων βασίζεται και σε μια ενδεχόμενη ταχεία έκλυση θερμότητας. Μια κοινή μέθοδος πρόβλεψης στην περίπτωση αυτή είναι η χρήση ως οδηγού, της θερμότητας σχηματισμού ανά gr ένωσης. Για παράδειγμα, ποια θα ήταν η πρόβλεψή σας σχετικά με την επικινδυνότητα των επόμενων χημικών ενώσεων: αέριο ακετυλένιο, στερεό αζίδιο του μολύβδου, τρινιτρογλυκερίνη (TNT) και στερεό νιτρικό αμμώνιο; Θα επιλέγατε το TNT; Στην περίπτωση αυτή θα κάνατε λάθος. Ελέγξτε τις αντίστοιχες θερμότητες σχηματισμού και υπολογίστε τις ανά gr βάσης.

Παράδειγμα 10.2 Υπολογισμός της Πρότυπης Θερμότητας Αντίδρασης από τις Πρότυπες Θερμότητες Σχηματισμού.

Υπολογίστε το $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ}$ για την παρακάτω αντίδραση των 4 g mol NH_3 και 5 g mol O_2 :



Λύση

Βάση: 4 g mol NH_3

Δεδομένα πίνακα:	<u>$\text{NH}_3(\text{g})$</u>	<u>$\text{O}_2(\text{g})$</u>	<u>$\text{NO}(\text{g})$</u>	<u>$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$</u>
$\Delta \hat{H}_f^{\circ}$ ανά mole 25°C και 1 atm (kJ/g mol) }	-46.191	0	+90.374	-241.826

Θα χρησιμοποιήσουμε την Εξίσωση (10.1) για τον υπολογισμό του $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ}$ (25°C, 1 atm) για 4 g mol NH_3 , υποθέτοντας ότι η χημική αντίδραση πραγματοποιείται πλήρως:

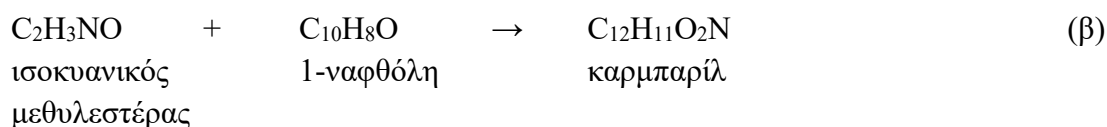
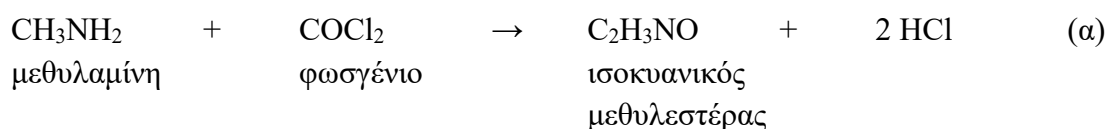
$$\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} = [4(90.374) + 6(-241.826)] + [(-5)(0) + (-4)(-46.191)] = -904.696 \text{ kJ}$$

Ανά g mol NH_3 ,

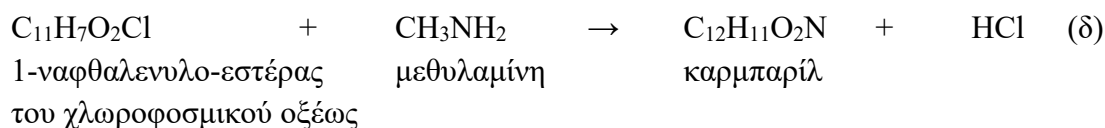
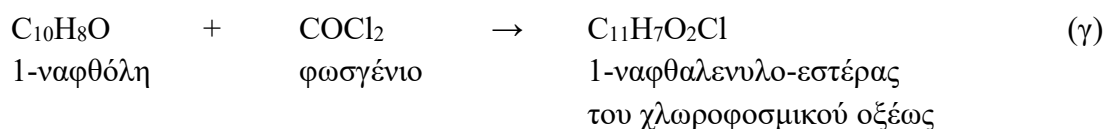
$$\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} = \frac{904.696 \text{ kJ}}{4 \text{ g mol NH}_3} = -226.174 \text{ kJ/g mol NH}_3$$

Παράδειγμα 10.3 Πράσινη Χημεία: Εξετάζοντας Εναλλακτικές Διεργασίες

Η πράσινη χημεία αναφέρεται στη χρήση χημικών αντιδραστηρίων σε εμπορικές διεργασίες, τα οποία έχουν λιγότερες δυσάρεστες επιπτώσεις στο περιβάλλον. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί και η απαγόρευση του ισοκυανικού μεθυλεστέρα, ενός ιδιαίτερα τοξικού αερίου, που χρησιμοποιείται στην παραγωγή του καρμπαρίλ (1-ναφθαλενυλ-καρβαμικός μεθυλεστέρας). Το 1984 στο Bhopal της Ινδίας, η τυχαία εκπομπή του ισοκυανικού μεθυλεστέρα σε κατοικημένη περιοχή, είχε ως αποτέλεσμα το θάνατο χιλιάδων ανθρώπων και τον τραυματισμό ακόμη περισσότερων. Η διεργασία Bhopal, περιγράφεται από τις παρακάτω χημικές αντιδράσεις (α) και (β):



Μια εναλλακτική διαδικασία αποκλεισμού του ισοκυανικού μεθυλεστέρα περιγράφεται με τις εξής δύο διαφορετικές χημικές αντιδράσεις:



Όλες οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση. Υπολογίστε την προσέγγιση ποσότητας της μεταφερόμενης θερμότητας που απαιτείται σε κάθε στάδιο της κάθε διεργασίας ανά g mole του καρμπαρίλ που παράγεται συνολικά σε κάθε μία διεργασία. Θα απαιτηθεί πρόσθετη μεταφορά θερμότητας στην «πράσινη» διεργασία;

Δεδομένα: Παρατηρήστε ότι μερικές από τις τιμές, δίνονται κατ' εκτίμηση. Όλες οι τιμές του ΔH_f° είναι σε kJ/g mol.

Συστατικό	$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ$ kJ/g mol
Καρμπαρίλ	-26
Υδροχλώριο	-92.311
Μεθυλαμίνη	-20.0
Ισοκυανικός μεθυλεστέρας	-9.0×10^4
1-ναφθαλενυλο-εστέρας του χλωροφοσμικού οξέως	-17.9
1-ναφθόλη	30.9
Φωσγένιο	-221.85

Λύση

Βάση: 1 g mol καρμπαρίλ

Ο απλούστερος τρόπος ανάλυσης θα ήταν αν δεχόμασταν ότι $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = Q$, οπότε οι τιμές των θερμοτήτων της αντίδρασης θα αποτελούν μέτρο των κυριότερων συνεισφορών στα ισοζύγια ενέργειας των αντίστοιχων διεργασιών.

Αντίδραση (α):

$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = [2(-92.311) + 1(-90,000)] - [1(-20.0) + 1(-221.85)] = -9.0 \times 10^4 \text{ kJ}$$

Αντίδραση (β):

$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = [1(-26)] - [1(-90,000) + 1(30.9)] = 9.0 \times 10^4 \text{ kJ}$$

$$\text{Σύνολο} \approx 0 \text{ kJ}$$

Αντίδραση (γ):

$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = [1(-17.9)] - [1(30.9) + 1(-221.85)] = 173.05 \text{ kJ}$$

Αντίδραση (δ):

$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = [1(-26) + 1(-92,311)] - [1(-17.9) + 1(-20.0)] = -80.41 \text{ kJ}$$

$$\text{Σύνολο} \approx 92 \text{ kJ}$$

Τόσο η αρχική όσο και η τελική διεργασία απαιτούν σχετικά μικρή συνολική απομάκρυνση θερμότητας, αλλά η διεργασία Bhopal απαιτεί σημαντική μεταφορά θερμότητας σε κάθε στάδιο της διεργασίας, όπου στην Αντίδραση (α) απαιτεί

απομάκρυνση θερμότητας και στην Αντίδραση (β) απαιτεί θέρμανση. Κατά συνέπεια, το κόστος της διεργασίας Bhopal είναι μεγαλύτερο από αυτό της εναλλακτικής πρότασης.

Μέχρι τώρα εστιάσαμε την προσοχή μας στη θερμότητα της αντίδρασης όταν η αντίδραση είναι πλήρης. Τι συμβαίνει όμως όταν η αντίδραση δεν είναι πλήρης; Όπως είδαμε στο Κεφάλαιο 5, στις περισσότερες διεργασίες, τα moles των εισερχόμενων αντιδρώντων δεν είναι σε στοιχειομετρικές ποσότητες, και η αντίδραση δεν προχωρά μέχρι τέλους με αποτέλεσμα μερικά από τα αντιδρώντα να εμφανίζονται στα προϊόντα του αντιδραστήρα. Πως θα υπολογίσετε στην περίπτωση αυτή, τη θερμότητα της αντίδρασης, ΔH_{rxn} (25°C, 1 atm) (όχι την πρότυπη θερμότητα της αντίδρασης) σε πρότυπη κατάσταση; Ένας τρόπος είναι, να ξεκινήσετε με την Εξίσωση (10.1) και να χρησιμοποιήσετε την έκταση της χημικής αντίδρασης αν τη γνωρίζετε ή αν μπορείτε να την υπολογίσετε. Για κάθε είδος που σχετίζεται με την αντίδραση για ένα κλειστό σύστημα, μη μόνιμης κατάστασης (δεν υπάρχει ροή από και προς το σύστημα):

$$n_i^{\text{τελικό}} = n_i^{\text{αρχικό}} + v_i \xi$$

Το ισοδύναμο για ένα σύστημα ροής μόνιμης κατάστασης είναι

$$n_i^{\text{εξόδου}} = n_i^{\text{εισόδου}} + v_i \xi$$

Επομένως, ένα σύστημα ροής μόνιμης κατάστασης

$$\begin{aligned} \Delta H_{rxn} (25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) &= \sum_i^{\text{Ροή εκτός}} (n_i^{\text{εισόδου}} + v_i \xi) \Delta \hat{H}_{f,i}^\circ - \sum_i^{\text{Ροή προς}} (n_i^{\text{εισόδου}}) \Delta \hat{H}_{f,i}^\circ \\ &= \xi \sum v_i \Delta \hat{H}_{f,i}^\circ = \xi \Delta H_{rxn}^\circ \end{aligned} \quad (10.2)$$

Στην Εξίσωση (10.2) χρησιμοποιείτε τα αθροίσματα όλων των ειδών που σχετίζονται με την αντίδραση με $n_i = 0$ και $v_i = 0$ για κάθε είδος που δεν παρίσταται είτε στα προϊόντα είτε στα αντιδρώντα.

Για παράδειγμα, για τη χημική αντίδραση του Σχήματος 10.2, υποθέστε ότι η κλασματική μετατροπή είναι 0.80 και το περιοριστικό αντιδρών είναι 1 mol C_6H_6 . Από την Εξίσωση (5.6):

$$\xi = \frac{(-f)(n_{\text{περιοριστικό αντιδρών}}^{\text{εισόδου}})}{v_{\text{περιοριστικό αντιδρών}}} = \frac{-(0.80)(1)}{-1} = 0.80$$

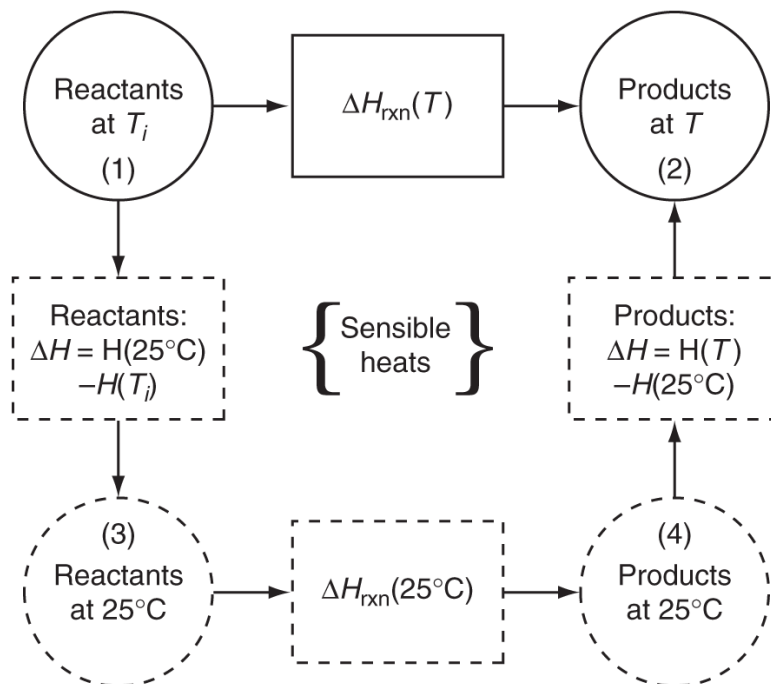
$$\Delta H_{\text{rxn}} (25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = (0.80)[(1)(-123.1) + (-3)(0) + (-1)(82.927)] = -164.8 \text{ kJ}$$

Μπορείτε να υπολογίσετε τη θερμότητα της αντίδρασης για μια διεργασία στην οποία η θερμοκρασία και η πίεση εισόδου των αντιδρώντων και εξόδου των προϊόντων είναι διαφορετική από 25°C και 1 atm αντιστοίχως; Η απάντηση είναι ναι. Θυμηθείτε ότι η ενθαλπία είναι μια καταστατική (σημειακή) μεταβλητή. Μπορείτε επομένως να υπολογίσετε μια μεταβολή στην ενθαλπία, για οποιαδήποτε διαδρομή από την αρχική στην τελική κατάσταση.

Δείτε το Σχήμα 10.3. θέλουμε να υπολογίσουμε το ΔH_{rxn} (τη μεταβολή της ενθαλπίας) από την κατάσταση 1 στην κατάσταση 2. Η τιμή είναι ίδια με αυτή που προκύπτει αθροίζοντας τις τιμές όλων των μεταβλητών της ενθαλπίας: 1 έως 3, 3 έως 4 και 4 έως 2. Η μεταβολή της ενθαλπίας για τα αντιδρώντα και τα προϊόντα είναι ο συνδυασμός των μεταβολών της αισθητής και της λανθάνουσας θερμότητας (ενθαλπίας) που μπορούν να βρεθούν σε πίνακες, ή να υπολογιστούν χρησιμοποιώντας μία εξίσωση για τη θερμοχωρητικότητα για κάθε ένωση. Τα προϊόντα παρουσιάζονται να απομακρύνονται από τον αντιδραστήρα στην ίδια θερμοκρασία, αλλά, κάθε αντιδρών μπορεί να απομακρύνεται σε διαφορετική θερμοκρασία T_i . Τότε η αισθητή θερμότητα συν οποιαδήποτε αλλαγή φάσης για κάθε συστατικό θα είναι (εξαιρώντας οποιαδήποτε αποτελέσματα ανάμιξης)

$$H_i(T_i) - H_i(25^\circ\text{C}) = n_i \int_{25^\circ\text{C}}^{T_i} C_{p,i} dT + n_i \Delta H_{i, \text{αλλαγή φάσης}} \quad (10.3)$$

Σχήμα 10.3



Πληροφορίες που χρησιμοποιούνται στον υπολογισμό των ενθαλπιών που αποτελούν τη ΔH_{rxn} (από την κατάσταση 1 στην κατάσταση 2)

Reactants: Αντιδρώντα

Products: Προϊόντα

Sensible Heats: Αισθητές θερμότητες

Αν αγνοήσετε οποιεσδήποτε μικρές μεταβολές στην πίεση και τα αποτελέσματα της ανάμιξης, για ένα σύστημα μόνιμης κατάστασης, η θερμότητα της αντίδρασης σε μία θερμοκρασία T διαφορετική από τη θερμοκρασία αναφοράς είναι

$$\Delta H_{\text{rxn}}(T) = \sum_i^{\text{Αντιδρώντα}} n_i [\hat{H}_i(25^\circ\text{C}) - \hat{H}_i(T)] + \Delta H_{\text{rxn}}(25^\circ\text{C}) + \sum_i^{\text{Προϊόντα}} n_i [\hat{H}_i(T) - \hat{H}_i(25^\circ\text{C})] \quad (10.4)$$

και πιο σύντομα

$$\Delta H_{\text{rxn}}(T) = [H(T) - H(25^\circ\text{C})]_{\text{προϊόντα}} - [H(T) - H(25^\circ\text{C})]_{\text{αντιδρώντα}} + \Delta H_{\text{rxn}}(25^\circ\text{C}) \quad (10.4a)$$

Στη συνέχεια, ας δούμε πως η θερμότητα της αντίδρασης προσαρμόζεται στο γενικό ισοζύγιο ενέργειας $\Delta E = 0 = Q + W - \Delta H - \Delta PE - \Delta KE$ για ένα σύστημα ροής σε μόνιμη κατάσταση.

Στο ισοζύγιο ενέργειας, η μεταβολή της ενθαλπίας των ενώσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση είναι

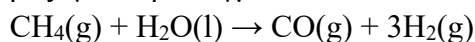
$$\Delta H = [H(25^\circ\text{C}) - H(T^{\text{EIS}})]_{\text{Αντιδρώντα}} + \Delta H_{\text{rxn}}(25^\circ\text{C}) + [H(T^{\text{Eξ}}) - H(25^\circ\text{C})]_{\text{Προϊόντα}} \quad (10.5)$$

Ουσίες που δε συμμετέχουν στην αντίδραση (όπως για παράδειγμα το N_2 στις καύσεις) μπορούν να περιληφθούν στον πρώτο και τρίτο όρο του δεξιού μέρους της Εξίσωσης (10.5), αλλά δεν επηρεάζουν καθόλου τη θερμότητα της αντίδρασης στους 25°C .

Το συμπέρασμα που προκύπτει από την Εξίσωση (10.5) θα είναι ότι όταν σε ένα σύστημα πραγματοποιείται μια χημική αντίδραση, θα πρέπει να προστεθεί μόνο ένας όρος στο ισοζύγιο ενέργειας, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, δηλαδή η θερμότητα της αντίδρασης στους 25°C . Όλες οι επιδράσεις της ενέργειας που παράγεται ή καταναλώνεται λόγω της αντίδρασης, περιέχονται στην ποσότητα $\Delta H_{\text{rxn}}(25^\circ\text{C})$. Ποια εξίσωση, ανάλογη με την Εξίσωση (10.5), θα περιέγραφε ένα ασυνεχές (κλειστό) σύστημα μη μόνιμης κατάστασης; Θυμηθείτε ότι $\Delta U = \Delta H - \Delta(pV)$.

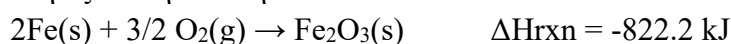
Θα πρέπει να είστε προσεκτικοί όταν υπολογίζετε τη θερμότητα της αντίδρασης στους 25°C για τον υπολογισμό του ΔH για ένα ενεργειακό ισοζύγιο, επειδή υπάρχουν ορισμένες παραδοχές:

1. Τα αντιδρώντα γράφονται στο αριστερό μέρος της χημικής εξίσωσης ενώ τα προϊόντα στο δεξιό μέρος, για παράδειγμα:



2. Πρέπει να οριστούν οι συνθήκες της φάσης, της θερμοκρασίας και της πίεσης εκτός αν αναφερόμαστε σε συνθήκες, όπως υποθέσαμε στην παραπάνω εξίσωση, οπότε χρειάζεται να ξέρουμε μόνο τη φάση. Αυτό είναι πολύ σημαντικό, ιδιαίτερα για ενώσεις όπως το H_2O , που σε κανονικές συνθήκες, υπάρχουν σε περισσότερες από μία φάσεις.

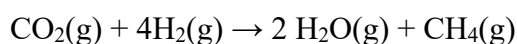
3. Οι ποσότητες των υλικών που αντιδρούν θεωρείται ότι είναι οι ποσότητες που δείχνει η στοιχειομετρία της χημικής εξίσωσης και η έκταση της αντίδρασης. Επομένως, αν η εξίσωση είναι η



Η τιμή -822.2 kJ αντιστοιχεί στα 2 g mol Fe(s) που αντιδρούν και όχι σε 1 g mol. Η θερμότητα της αντίδρασης για 1 g mol Fe(s) θα ήταν -411.1 kJ / g mol Fe.

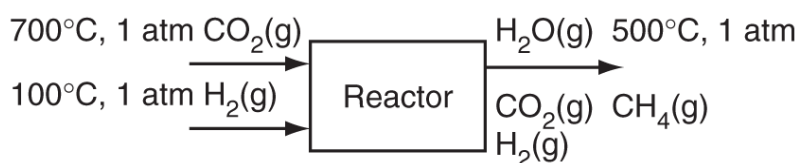
Παράδειγμα 10.4 Υπολογισμός της Θερμότητας της Αντίδρασης μιας Διεργασίας στην Οποία η Θερμοκρασία Εισόδου των Αντιδρώντων είναι Διαφορετική από τη Θερμοκρασία Εξόδου των Προϊόντων.

Η ανησυχία του κοινού σχετικά με την αύξηση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, έχει οδηγήσει στην κατάθεση πολλών προτάσεων για τη μείωση ή την εξάλειψη του διοξειδίου του άνθρακα. Ένας ερευνητής θεωρεί ότι ανέπτυξε έναν νέο καταλύτη, που προκαλεί μετατροπή σε ποσοστό 100% του CO_2 που συμμετέχει στην αντίδραση σε αέρια φάση



το υδρογόνο προέρχεται από την ηλεκτρόλυση του νερού με ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από ηλιακούς συλλέκτες. Υποθέστε ότι στον αντιδραστήρα εισέρχεται 1.5 mol CO_2 στους 700°C μαζί με 4 mol H_2 στους 100°C. Προσδιορίστε τη θερμότητα της αντίδρασης αν τα αέρια εξάγονται σε πίεση 1 atm και στους 500°C.

Σχήμα E10.4



Reactor: Αντιδραστήρας

Λύση

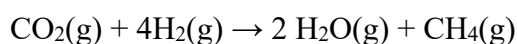
Πρόκειται για ένα ανοιχτό σύστημα μόνιμης κατάστασης που περιλαμβάνει χημική αντίδραση. Υποθέστε πίεση 1 atm για τα αντιδρώντα και τα προϊόντα. Δε θα περιγράψουμε κάθε βήμα της λύσης για εξοικονόμηση χώρου. Αρχικά, ολοκληρώστε το ισοζύγιο μάζας και μετά το ισοζύγιο ενέργειας, σε τρία στάδια: (1) την πρότυπη θερμότητα της αντίδρασης στους 25°C, (2) στη συνέχεια τη θερμότητα της αντίδρασης στους 25°C και (3) τελικά τις αισθητές θερμότητες.

Βάση: 1.5 mol CO₂(g)

Η θερμοκρασία αναφοράς είναι 25°C. Το αποτέλεσμα του ισοζυγίου μάζας και κάποια δεδομένα ενθαλπίας που χρειάζονται έχουν ως εξής:

Ενώσεις	g mol		Κλάσμα Αντέδρασαν	$\Delta \hat{H}_f^\circ$ (kJ / g mol) 25°C	$\Delta \hat{H}_{25^\circ\text{C}}^\circ$ (kJ / g mol)		
	Είσοδος	Έξοδος			100°C	500°C	700°C
CO ₂ (g)	1.5	0.90	0.40	-393.250	20.996	30.975	
H ₂ (g)	4	1.60	0.60	0	2.123	13.826	
H ₂ O(g)	2	1.20		-241.835		17.010	
CH ₄ (g)	1	0.60		-74.848		23.126	

Το πρώτο βήμα είναι ο υπολογισμός της πρότυπης θερμότητας της αντίδρασης στη θερμοκρασία αναφοράς. Η αντίδραση είναι



Για να αποφευχθούν ανακολουθίες, τα δεδομένα της αισθητής θερμότητας στην έκτη στήλη έχουν ληφθεί από το CD στο πίσω μέρος του βιβλίου, αντί της ολοκλήρωσης των εξισώσεων θερμοχωρητικότητας με το χέρι. Καθορίζεται πλήρης αντίδραση για την πρότυπη θερμότητας της αντίδρασης. Το H₂ είναι το περιοριστικό αντιδρών.

$$\begin{aligned}\Delta \hat{H}_{\text{rxn}}^\circ &= [(1)(-74.848) + (2)(-241.835)] \\ &\quad - [(1)(-393.250) + (4)(0)] = -165.27 \text{ kJ/ gmol CO}_2\end{aligned}$$

Για 40% μετατροπή του CO₂ (το αντιδρών σε περίσσεια), η μετατροπή του περιοριστικού αντιδρώντος (H₂) είναι 0.60. Επομένως η έκταση της αντίδρασης είναι

$$\xi = \frac{(-0.60)(4)}{-4} = 0.60$$

Τότε

$$\Delta H_{\text{rxn}}(25^\circ\text{C}) = (0.60)(-165.27) = -99.16 \text{ kJ}$$

Το επόμενο βήμα είναι ο υπολογισμός της μεταβολής της ενθαλπίας (αισθητές θερμότητες) από τους 298 K στις αντίστοιχες θερμοκρασίες των ενώσεων που εισέρχονται και εξέρχονται από τον αντιδραστήρα:

Αισθητή Θερμότητα Εισόδου				
Ένωση	g mol	T (K)	$\Delta \hat{H}_{\text{αισθητή}} \text{ (kJ / g mol)}$	$\Delta H_{\text{αισθητή}} \text{ (kJ)}$
CO ₂ (g)	1.5	700	30.975	46.463
H ₂ (g)	4.0	100	2.123	8.492
Σύνολο				54.955
Αισθητή Θερμότητα Εξόδου				
CO ₂ (g)	0.90	500	20.996	18.896
H ₂ (g)	1.60	500	13.826	28.122
H ₂ O(g)	1.20	500	17.010	20.412
CH ₄ (g)	0.60	500	23.126	13.876
Σύνολο				75.306

Το νερό είναι σε αέρια μορφή στους 500 K, επομένως δεν υπάρχει αλλαγή φάσης. Η θερμότητα της αντίδρασης είναι

$$\Delta H_{\text{rxn}} = 75.306 - 54.955 + (-99.161) = -78.85 \text{ kJ / gmol CO}_2$$

Η πρότυπη θερμότητα της αντίδρασης για βιολογικές αντιδράσεις, όπως η ανάπτυξη ζυμομυκήτων με ένα υπόστρωμα γλυκόζης, μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας ως οδηγό τη στοιχειομετρική εξίσωση, Εξίσωση (5.17). Ωστόσο, ένας παράγοντας που πρέπει να έχετε κατά νου για τέτοιους υπολογισμούς είναι ότι το υπόστρωμα μπορεί να είναι σε διάλυμα. Πρέπει να βρείτε το ΔH_f° για το διάλυμα, όχι για την καθαρή διαλυμένη ουσία, ή το διαλύτη. Παραδείγματος χάρη, από το F. O. Rossini et al., *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties* [National Bureau of Standards Circular 500, USGPU (1952)], η θερμότητα του διαλύματος NH₃, συχνά λέγεται ότι είναι μια πηγή αζώτου, σε H₂O εξαρτάται από τη συγκέντρωση της NH₃ στο νερό.

	$\Delta \hat{H}_{\text{διαλύματος}}^\circ \text{ (25}^\circ\text{C και 1 atm, kJ / g mol)}$	$\Delta H_f^\circ \text{ (kJ / g mol)}$
NH ₃ (g)	0	-67.20
NH ₃ (1 H ₂ O)	-7.06	-74.26
NH ₃ (5 H ₂ O)	-8.03	-75.25
NH ₃ (50 H ₂ O)	-8.25	-75.45

NH ₃ (100 H ₂ O)	-8.28	-75.48
--	-------	--------

Η τιμή στην παρένθεση είναι ο συνολικός αριθμός των mole του H₂O που προστίθενται στο 1 mol της NH₃(g). Θυμηθείτε ότι η πίεση της NH₃ πάνω από το διάλυμα και το pH του διαλύματος ποικίλουν ανάλογα με τη συγκέντρωση της σε ισορροπία. Η θερμότητα σχηματισμού της NH₃ στο νερό είναι το άθροισμα της θερμότητας σχηματισμού της NH₃(g) συν τη θερμότητα του διαλύματος.

Αν η $\Delta H_{\text{διαλύματος}}^{\circ}$ μεταξύ των διαφόρων συγκεντρώσεων της διαλυμένης ουσίας είναι μικρή σε σχέση με την θερμότητα της αντίδρασης, μπορείτε να αγνοήσετε τη θερμότητα του διαλύματος, αλλά μπορεί να είναι σχετικά μεγάλη σε μερικές περιπτώσεις.

Παράδειγμα 10.5 Συνδυασμός των Θερμοτήτων Σχηματισμού με τις Αισθητές Θερμότητες στους Υπολογισμούς

Η εκφώνηση του προβλήματος και όλα τα δεδομένα περιέχονται στο Παράδειγμα 10.3. Στον παρακάτω πίνακα περιλαμβάνονται οι λεπτομέρειες της λύσης.

Λύση

Ενθαλπία Εισόδου					
Ένωση	g mol	T (K)	$\Delta \hat{H}_f^{\circ}$ (kJ / g mol)	$\Delta \hat{H}_{\text{αισθητή}}$ (kJ / g mol)	ΔH (kJ)
CO ₂ (g)	1.5	700	-393.250	30.975	-543.413
H ₂ (g)	4.0	100	0	2.123	8.492
Σύνολο					-534.546

Ενθαλπία Εξόδου					
CO ₂ (g)	0.90	500	-393.250	20.996	-335.029
H ₂ (g)	1.60	500	0	13.826	28.122
H ₂ O(g)	1.20	500	-241.835	17.010	-269.790
CH ₄ (g)	0.60	500	-74.848	23.126	-31.033
Σύνολο					-613.130

$$\Delta H = -613.130 - (-534.546) = -78.209 \text{ kJ}$$

Τι πρέπει να κάνετε για την επίλυση του προβλήματος, αν επέλθει μια μεταβολή στην θερμοκρασία του ρεύματος εισόδου ή εξόδου; Μια αλλαγή στην ακριβή αντίδραση του CO₂; Συμβουλή: Ποιο ισοζύγιο καταστρώνετε πρώτα;

Συχνές Ερωτήσεις

1. Πού πάει η θερμότητα της αντίδρασης, αν χρησιμοποιείτε τη διαδικασία λύσης με τη μορφή πίνακα του Παραδείγματος 10.5 για τον υπολογισμό του ΔH ; Το $\Delta H_{\text{rxn}}(25^\circ\text{C})$ εξακολουθεί να υφίσταται, αλλά όχι ως συσσωματωμένος όρος. Τα τμήματα του είναι αποκεντρωμένα και προστίθεται στις αντίστοιχες αισθητές θερμότητες των συστατικών. Μπορεί ακόμα να υπολογίζονται ξεχωριστά, αν χρειαστεί, όπως και πριν.
2. Πώς χρησιμοποιούνται το κλάσμα της μετατροπής ή η έκταση της αντίδρασης για την τροποποίηση του $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ$ στην Εξίσωση (10.2) που εμπλέκεται στον υπολογισμό του ΔH , εάν η αντίδραση δεν είναι πλήρης; Το αρχικό ισοζύγιο μάζας λαμβάνει υπόψη την ποσότητα του αντιδρώντος που εισέρχεται και εγκαταλείπει τη διεργασία. Όταν η ίδια ποσότητα της ένωσης περιλαμβάνεται τόσο στην έξοδο όσο και στην είσοδο - δηλαδή, δε συνεισφέρει στην αντίδραση - το αποτέλεσμα είναι μόνο συμβολή του ΔH στην αισθητή θερμότητα και στις αλλαγές φάσεων:

$$(n_i \Delta H_{f,i}^\circ)_{\text{μέσα}} - (n_i \Delta H_{f,i}^\circ)_{\text{έξω}} = 0$$

3. Χρειάζεται να γνωρίζετε τις ακριβείς αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη διεργασία για να χρησιμοποιήσετε τη διαδικασία λύσης με τη μορφή πίνακα του Παραδείγματος 10.5; Όχι. Η έκταση της αντίδρασης λαμβάνεται αυτόματα υπόψη στο ισοζύγιο μάζας (εκτός κι αν είναι ο άγνωστος), ή από μετρήσεις των διεργασιών. Στις βιολογικές αντιδράσεις, οι ίδιες οι αντιδράσεις και οι εκτάσεις των αντιδράσεων μπορεί να είναι αβέβαιες αλλά μπορεί να υπολογιστεί η συνολική ΔH_{rxn} .

Τώρα που έχουμε περιγράψει τις λεπτομέρειες για τον υπολογισμό της μεταβολής της ενθαλπίας στο ενεργειακό ισοζύγιο, όταν λαμβάνει χώρα αντίδραση (-εις), θα παραθέσουμε μερικά ενδεικτικά παραδείγματα. Μερικά συνηθισμένα προβλήματα που αναφέρονται σε ανοιχτά συστήματα, μόνιμης κατάστασης είναι τα εξής:

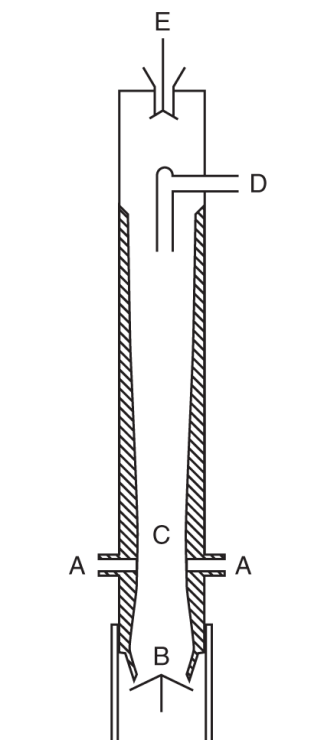
1. Πόση είναι η θερμοκρασία ενός ρεύματος αν μας δίνονται δεδομένα για τα άλλα ρεύματα;
2. Πόση θερμότητα πρέπει να προσφερθεί ή να απομακρυνθεί από μία διεργασία;
3. Πόση είναι η θερμοκρασία της αντίδρασης;
4. Πόση ποσότητα υλικού πρέπει να προσφερθεί ή να απομακρυνθεί από μία διεργασία ώστε η μεταφερόμενη θερμότητα να έχει καθορισμένη τιμή;

Μπορείτε να σκεφτείτε πολλές άλλες.

Παράδειγμα 10.6 Εφαρμογή του Γενικού Ισοζυγίου Ενέργειας σε Διεργασία στην Οποία Πραγματοποιούνται Περισσότερες από Μία Χημικές Αντιδράσεις

Ο ασβεστόλιθος (CaCO_3) μετατρέπεται σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO) σε έναν κάθετο κλίβανο, ο οποίος φαίνεται στο Σχήμα Ε10.6α. Η ενέργεια που απαιτείται για την διάσπαση του ασβεστόλιθου παρέχεται από την καύση φυσικού αερίου (CH_4) που βρίσκεται σε άμεση επαφή με τον ασβεστόλιθο, με χρήση περίσσεια αέρα 50%. Το CH_4 εισέρχεται στην διεργασία στους 25°C ενώ τα παραγόμενα αέρια εξέρχονται στους 500°C . Υπολογίστε το μέγιστο αριθμό lbs του CaCO_3 που μπορούν να μετατραπούν ανά $1000 \text{ ft}^3 \text{ CH}_4$, μετρημένα σε πρότυπες συνθήκες. Για να απλοποιήσετε τους υπολογισμούς σας, θεωρήστε ότι η ειδική θερμότητα του CaCO_3 ($56.0 \text{ Btu}/(\text{lb mol})(^\circ\text{F})$) και του CaO ($26.7 \text{ Btu}/(\text{lb mol})(^\circ\text{F})$) είναι σταθερές.

Σχήμα Ε10.6α



Ένας κάθετος κλίβανος που αποτελείται από έναν κύλινδρο από ανοξείδωτο χάλυβα καλυμμένο εσωτερικά με πυρότουβλα, ύψους 80 ft και διαμέτρου 10 ft. Το καύσιμο εισάγεται στο σημείο A, ο αέρας στο B και ο ασβεστόλιθος (CaCO_3) στο E. Τα προϊόντα καύσης και το CO_2 εξέρχονται από το σημείο D.

Λύση

Βήματα 1 – 3

Θα πρέπει να αποφασίσετε για το αν θα κάνετε τους υπολογισμούς με το σύστημα μονάδων SI ή με το AE (ή και τα δύο). Θα χρησιμοποιήσουμε στο μεγαλύτερο μέρος της λύσης το σύστημα SI, για λόγους ευκολίας. Στο CD του βιβλίου γίνεται χρήση του AE, επίσης για λόγους ευκολίας. Θα θεωρήσουμε ότι ολόκληρη η διεργασία πραγματοποιείται στη 1 atm (έτσι ώστε το H να είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας) και ότι ο αέρας εισέρχεται στους 25°C . Πρέπει επίσης να επιλέξετε μία βάση.

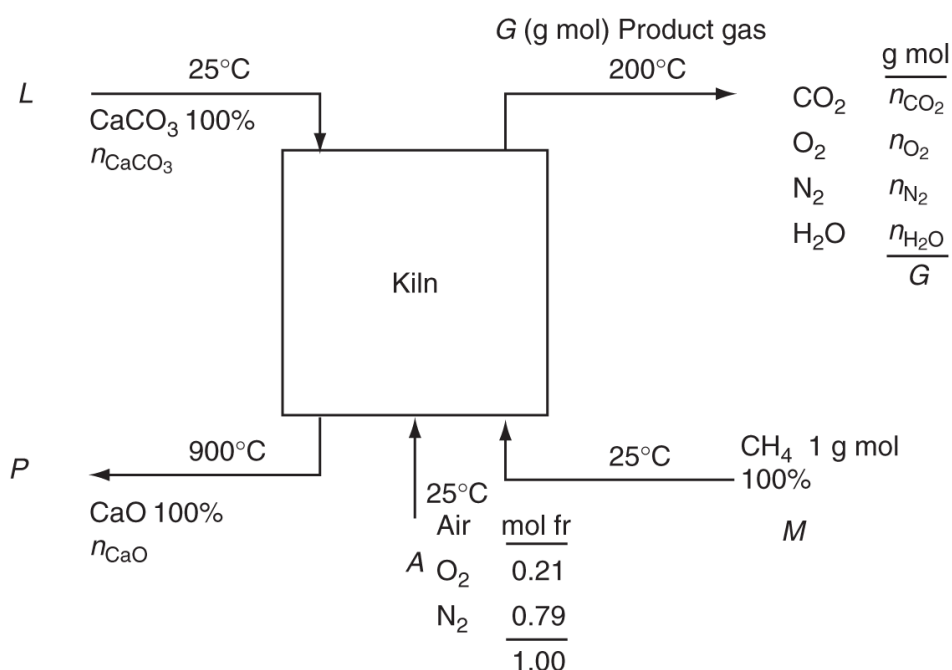
Βήμα 5

Ας ξεκινήσουμε για λόγους ευκολίας, με 1 g mol CH_4 σαν βάση. Μπορούν να επιλεγούν και πολλές άλλες περιπτώσεις. Στο τέλος των υπολογισμών τα αποτελέσματα μπορούν να μετατραπούν στις ζητούμενες μονάδες.

Βήματα 1 – 4

Το Σχήμα E10.6β αποτελεί ένα σχεδιάγραμμα της διεργασίας. Υποθέστε ότι πρόκειται για ανοιχτή διεργασία, μόνιμης κατάστασης. Η υπόθεση της μόνιμης κατάστασης σημαίνει ότι δεν υπάρχει υλικό μέσα στον κλίβανο στην αρχή ή στο τέλος της διεργασίας και αγνοείται ένα σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα για την εκκίνηση και τον τερματισμό της λειτουργίας. Αρχικά πρέπει να επιλυθούν τα ισοζύγια μάζας.

Σχήμα E10.6β



Kiln: Κλίβανος

G (g mol) Product gas: G (g mol) Παραγόμενο αέριο

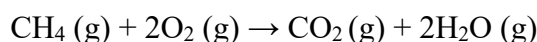
Air: Αέρας

mol fr: γραμ. κλάσμα

Ξεκινήστε καθορίζοντας τις τιμές όλων των μεταβλητών που μπορείτε να προσδιορίσει ή να υπολογίσετε εύκολα στο μυαλό σας. Ελέγξτε όλα τα ισοζύγια μάζας που χρησιμοποιήσατε αρχικά, έτσι ώστε να μη χρησιμοποιήσετε λάθος περιττές πληροφορίες.

Βήματα 3 και 4

Για να βρείτε τις τιμές των εισερχόμενων O_2 και N_2 μπορείτε να υποθέσετε ότι οι τιμές που αναφέρονται στην εκφώνηση του προβλήματος σχετίζονται με την ακόλουθη αντίδραση:



Επομένως τα moles των O_2 και N_2 που εισέρχονται είναι

1 mol CH_4 απαιτεί:	2 g mol O_2
50% περίσσεια:	$\frac{1}{3}$
Ολικό O_2 :	3
Εισερχόμενο N_2 :	$3(0.79/0.21) = 11.29$ g mol

Τα νούμερα έχουν ήδη τοποθετηθεί στο Σχήμα E10.6β.

Ποιες άλλες τιμές μπορείτε να προορίσετε; Κοιτάξτε το Σχήμα E10.6β και προσέξτε ότι η εισερχόμενη ποσότητα N_2 ισούται με την εξερχόμενη (το N_2 δεν αντιδρά). Έτσι, $n_{N_2}^G = 11.29$ g mol. Επίσης, όλο το H από το CH_4 πηγαίνει στο ρεύμα G. Ως εκ τούτου, $n_{H_2O}^G = 2.00$ g mol. Χρησιμοποιήστε την πεπλεγμένη σχέση του αθροίσματος των moles στο ρεύμα για να πάρετε (σε γραμμομόρια)

$$n_{CaCO_3}^L = L \quad A = 14.29$$

$$n_{CaO}^P = P \quad M = 1.00$$

Από το ισοζύγιο για το ασβέστιο γνωρίζετε ότι $L = P$. Ας χρησιμοποιήσουμε το L ως άγνωστο, επειδή η μεταβλητή αυτή πρέπει να χρησιμοποιηθεί στο τελικό μέρος της λύσης.

Βήματα 6 και 7

Οι άγνωστοι είναι οι

$$L, G, n_{\text{CO}_2}^G, n_{\text{O}_2}^G \text{ (Σύνολο 4)}$$

και οι εναπομείνουσες ανεξάρτητες εξισώσεις που δεν έχουν χρησιμοποιηθεί ακόμη είναι

Στοιχειακά ισοζύγια: C, O (H και N χρησιμοποιήθηκαν) 2

Άθροισμα των moles: $n_{\text{CO}_2}^G + n_{\text{O}_2}^G + 11.29 + 2.00 = G$ 1

Σύνολο 3

Οι εναπομείναντες βαθμοί ελευθερίας είναι $4 - 3 = 1$.

Παρατηρήστε ότι η υπόθεση της πλήρους αντίδρασης για την αντίδραση του CaCO_3 και του CH_4 θα ήταν περιττή επειδή δεν υπάρχει CaCO_3 ή CH_4 στην έξοδο της διεργασίας (επομένως οι μεταβλητές παίρνουν αυτόματα την τιμή μηδέν). Μια προδιαγραφή διαφορετική από την πλήρη αντίδραση του CaCO_3 ή του CH_4 θα ήταν ασυμβίβαστη με τις λοιπές πληροφορίες που δίνονται στο πρόβλημα.

Εάν χρησιμοποιούσατε τα ισοζύγια των χημικών ειδών στην επίλυση του προβλήματος των ισοζυγίων μάζας, θα ξεκινούσατε με 14 μεταβλητές (L, P, A, M, G, 7 είδη, και 2 εκτάσεις της αντίδρασης), να αναθέτατε τιμές σε 10 από τις μεταβλητές (οι 2 εκτάσεις της αντίδρασης ισούνται με τη μονάδα), η βάση θα ήταν $\text{CH}_4 = 1 \text{ mol}$, η αντίδραση του CH_4 θα έδινε το H_2O , η αντίδραση του CaCO_3 θα έδινε $L = M$, και οι άλλες εκχωρήσεις θα ήταν όπως φαίνεται στα ισοζύγια των χημικών ειδών, αφήνοντας 3 ισοζύγια χημικών ειδών (O_2 , CO_2 , CaCO_3) για την επίλυση των 4 αγνώστων. Το ίδιο αποτέλεσμα που προέκυψε από τη χρήση των στοιχειακών ισοζυγίων.

Επιπρόσθετα χρειάζεστε ακόμη μία ανεξάρτητη εξίσωση, το ισοζύγιο ενέργειας:

$$\Delta E = 0 = Q + W - \Delta(H + KE + PE)$$

Υποθέστε: $Q = 0$ (αρκετά καλά μονωμένος κύλινδρος από πυρότουβλο, και δεν ξέρετε πώς να υπολογίσετε το Q):

$$W = 0$$

$$\Delta KE = 0$$

$$\Delta PE = 0$$

Συμπέρασμα: $\Delta H = 0$

Θυμηθείτε ότι το H είναι μια συνάρτηση της θερμοκρασίας (η πίεση θεωρήθηκε ότι ισούται με 1 atm), και σημειώστε ότι η θερμοκρασία καθορίζεται για κάθε ροή. Κατά συνέπεια, οι τιμές του $\hat{H}(T)$ μπορούν να βρεθούν και να πολλαπλασιαστούν με τον αντίστοιχο αριθμό των γραμμομορίων για να προκύψει το $\Delta H(T)$ για κάθε ρεύμα (η θερμότητα ανάμιξης για ένα αέριο είναι ουσιαστικά μηδέν).

$$\begin{aligned} & \text{Έξοδος (στους } 500^\circ\text{C και } 900^\circ\text{C)} \\ & (L)(\Delta \hat{H}_{\text{CaO}}^P) + (n_{\text{CO}_2}^G)(\Delta \hat{H}_{\text{CO}_2}^G) + (n_{\text{O}_2}^G)(\Delta \hat{H}_{\text{O}_2}^G) + (11.29)(\Delta \hat{H}_{\text{N}_2}^G) + (2)(\Delta \hat{H}_{\text{H}_2\text{O}}^G) \\ & - \frac{\text{Είσοδος (στους } 25^\circ\text{C)}}{(1)(\Delta \hat{H}_{\text{CH}_4}) - (3)(\Delta \hat{H}_{\text{O}_2}) - (11.29)(\Delta \hat{H}_{\text{N}_2}) - L(\Delta \hat{H}_{\text{CaCO}_3})} = 0 \end{aligned}$$

Επιλέξτε ως κατάσταση αναφοράς τους 20°C και τη 1 atm.

Χρησιμοποιήστε μια μορφή πίνακα για τους υπολογισμούς (ιδανική εφαρμογή υπολογιστικών φύλλων). Ένα ρεύμα ΔH (σε J) είναι το άθροισμα των $(\Delta \hat{H}_f^0 + \Delta \hat{H}_{\text{αισθητό}})n_i$ για τις αντίστοιχες ενώσεις i .

Ένωση	Mol	$\Delta \hat{H}_f^0$ (kJ/g mol)	T (°C)	Αισθητή θερμότητα* (kJ/g mol)	Ρεύμα ΔH (kJ)
<i>Είσοδος</i>					
CH ₄ (g)	1	-49.963	25	0	-49.963
O ₂ (g)	3	0	25	0	0
N ₂ (g)	11.29	0	25	0	0
CaCO ₃ (s)	$n_{\text{CaCO}_3}^L = L$	-1206.9	25	0	-1206.9L
<i>Έξοδος</i>					
CaO(s)	$n_{\text{CaO}}^P = P = L$	-635.6	900	(0.062)(900 - 25)	-581.35L
CO ₂ (g)	$n_{\text{CO}_2}^G$	-393.25	500	21.425	-371.825 $n_{\text{CO}_2}^G$
O ₂ (g)	$n_{\text{O}_2}^G$	0	500	15.034	15.034
N ₂ (g)	11.29	0	500	14.241	160.781
H ₂ O(g)	2	-241.835	500	17.010	-449.650

*Δεδομένα από το Παράρτημα Z, αναφορά No. 1 (Kobe). Το CD δίνει διαφορετικές τιμές

Χρειάζεται να λύσουμε τα δύο εναπομείναντα στοιχειακά ισοζύγια μάζας (σε mole) με το ισοζύγιο ενέργειας

Ισοζύγιο Είσοδος Έξοδος

$$\text{C:} \quad 1 + L = n_{\text{CO}_2}^G \quad (1)$$

$$\text{O:} \quad 3L + 2(3) = 2n_{\text{CO}_2}^G + 2n_{\text{O}_2}^G + 2 + L \quad (2)$$

$$\begin{aligned} & (-581.35L - 371.825n_{\text{CO}_2}^G + 15.034 + 160.781 - 449.650 \\ & - (-49.963 - 1206.9L) = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

$$L = 2.56 \text{ g mol}$$

Με βάση 1 g mol CH₄

$$\frac{2.56 \text{ g mol CaCO}_3}{1 \text{ g mol CH}_4} \left| \frac{100.09 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ g mol CaCO}_3} \right| = \frac{256 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ g mol CH}_4}$$

Για να βρείτε την ζητούμενη αναλογία (κάνοντας την σωστή υπόθεση ότι το CH₄ είναι ιδανικό αέριο)

$$\frac{1000 \text{ ft}^3 \text{ CH}_4}{1 \text{ lb mol CH}_4} \left| \frac{1 \text{ lb mol CH}_4}{359.05 \text{ ft}^3} \right| \left| \frac{256 \text{ lb CaCO}_3}{1 \text{ lb mol CH}_4} \right| = \frac{713 \text{ lb CaCO}_3}{1000 \text{ ft}^3 \text{ CH}_4 \text{ σε S.C.}}$$

Αν αποφασίζατε να χρησιμοποιήσετε το αέριο μίγμα που εξέρχεται από τον κλίβανο για την προθέρμανση του εισερχόμενου αέρα, θα αυξάνατε ή θα ελαττώνατε την αναλογία που υπολογίσατε παραπάνω; Τα αέρια που εξέρχονται από το σύνολο του συστήματος καθώς και η ανταλλαγή θερμότητας θα γινόταν σε χαμηλότερη θερμοκρασία; Πώς θα επιδρούσε το γεγονός αυτό στις αισθητές θερμότητες των αερίων εξόδου; Σας βοήθησε η μέθοδος επίλυσης με τη χρήση πίνακα να καταλήξετε στη λύση του προβλήματος;

Ένας όρος που ονομάζεται, **αδιαβατική θερμοκρασία μίας χημικής αντίδρασης (θεωρητικής φλόγας ή καύσης)**, είναι η θερμοκρασία της διεργασίας που λαμβάνεται όταν

1. Η χημική αντίδραση πραγματοποιείται σε αδιαβατικές συνθήκες, δηλαδή όταν δεν λαμβάνει χώρα ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ του συστήματος στο οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση και του περιβάλλοντος
2. Δεν υπάρχουν άλλου είδους επιδράσεις όπως ηλεκτρικές επιδράσεις, έργο, ιονισμός, σχηματισμός ελεύθερων ριζών, κτλ, και
3. Το περιριστικό αντιδρών αντιδρά πλήρως.

Κατά τον υπολογισμό της αδιαβατικής θερμοκρασίας μίας χημικής αντίδρασης για αντιδράσεις καύσης, υποθέτουμε ότι η καύση είναι πλήρης, αν και λόγοι ισορροπίας είναι δυνατό να υπαγορεύουν ατελή καύση, στη πράξη. Για παράδειγμα, η θερμοκρασία αδιαβατικής φλόγας για την καύση του CH₄ με την θεωρητική ποσότητα αέρα υπολογίστηκε ότι είναι ίση με 2010°C. Για ατελή καύση θα ήταν 1920°C. Η πραγματική θερμοκρασία που μετράται είναι 1885°C.

Η αδιαβατική θερμοκρασία μίας χημικής αντίδρασης υποδηλώνει την μέγιστη τιμή της θερμοκρασίας μιας διεργασίας. Φυσικά, η μέγιστη θερμοκρασία μπορεί να είναι ελάχιστη. Η αδιαβατική θερμοκρασία μίας χημικής αντίδρασης βοηθά στην επιλογή

του είδους των υλικών και των προδιαγραφών που πρέπει να ικανοποιεί η συσκευή στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση. Η χημική καύση με αέρα παράγει αέρια με μέγιστη θερμοκρασία 2500 K, αλλά η θερμοκρασία μπορεί να αυξηθεί στους 3000 K με την χρήση οξυγόνου και άλλων περισσότερο εξεζητημένων οξειδωτικών, ή και να υπερβεί την τιμή αυτή αν και στην περίπτωση αυτή εμφανίζονται πολύ σοβαρά προβλήματα χειρισμού και ασφάλειας. Αέρια με τόσο υψηλές θερμοκρασίες, χρησιμοποιούνται στην παρασκευή νέων υλικών, στην μικρομηχανική, στις συγκολλήσεις με ακτίνες laser και στην άμεση παραγωγή ηλεκτρισμού, χρησιμοποιώντας ιονισμένα αέρια σαν ρευστό λειτουργίας.

Όπως έχετε δει, το ισοζύγιο ενέργειας ενός ανοιχτού συστήματος σε μόνιμη κατάσταση με $Q = KE = PE = 0$ απλοποιείται σε $\Delta H = 0$. Επειδή δε γνωρίζετε τη θερμοκρασία φλόγας (π.χ. του διαλύματος) σε ένα πρόβλημα πριν ξεκινήσετε με την επίλυση, αν χρησιμοποιήσετε πίνακες όπως αυτούς του Παραρτήματος Δ, ή το λογισμικό των φυσικών ιδιοτήτων στο CD υπολογίζοντας τις «αισθητές θερμότητες» των διαφόρων ρευμάτων που εισέρχονται και εξέρχονται από τον αντιδραστήρα, οι υπολογισμοί θα περιλαμβάνουν τη μέθοδο δοκιμής και σφάλματος. Για να βρούμε τη θερμοκρασία εξόδου για την οποία $\Delta H = 0$ στο ενεργειακό ισοζύγιο, αν χρησιμοποιούνται σαν πηγές των τιμών $\Delta \hat{H}$, πίνακες ή το CD, η απλούστερη διεργασία είναι η εξής:

1. Θεωρήστε μία ακολουθία τιμών T επιλεγμένες ώστε να λαμβάνουν υπόψη ότι το $\Delta H = 0$ (+ και -) για το άθροισμα των ενθαλπιών των εξερχόμενων μείον τις ενθαλπίες των εισερχομένων.
2. Μόλις σχηματίσετε την ακολουθία, κάνετε μία παρεμβολή ώστε να πάρετε την επιθυμητή τιμή του T όταν $\Delta H = 0$.

Όταν χρησιμοποιείτε πίνακες με θερμοκρασία αναφοράς τους 0°C , μην ξεχάσετε να αφαιρέσετε την τιμή της ενθαλπίας στους 25°C (τη συνήθη θερμοκρασία αναφοράς για το ισοζύγιο ενέργειας) από την τιμή της ενθαλπίας των πινάκων.

Από την άλλη, αντί να χρησιμοποιήσετε τους πίνακες, εάν ολοκληρώσετε τις εξισώσεις θερμοχωρητικότητας από τους 25°C ως το T για να προκύψουν οι αισθητές θερμότητες, το ΔH θα περιλαμβάνει για λύση τουλάχιστον μια κυβική ή τετραγωνική εξίσωση για το ΔH για τη θερμοκρασία εξόδου. Βεβαιωθείτε ότι έχετε μια μοναδική λογική λύση από το πολυώνυμο. Μπορεί να υπάρχουν περισσότερες από μία λύσεις, καθώς και αρνητικές ή σύνθετες τιμές.

Για ένα κλειστό σύστημα μη-μόνιμης κατάστασης, στο εσωτερικό του οποίου ισχύει ΔKE και $\Delta PE = 0$ και $W = 0$, το ισοζύγιο ενέργειας γίνεται

$$Q = \Delta U = U_{\text{τελικό}} - U_{\text{αρχικό}}$$

Αν δεν γνωρίζετε την τιμή του $\hat{U}$ θα πρέπει να υπολογίσετε το Q από την σχέση

$$Q = [H(T) - H(25^\circ\text{C})]_{\text{τελικά}} - [H(T) - H(25^\circ\text{C})]_{\text{αρχικά}} - [(pV)_{\text{τελικό}} - (pV)_{\text{αρχικό}}]$$

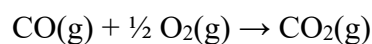
Η συνεισφορά του $\Delta(pV)$ είναι συχνά αμελητέα, ώστε να μπορείτε να χρησιμοποιήσετε μόνο το H στη θέση του U , οπότε οι υπολογισμοί των ανοικτών και κλειστών συστημάτων να δίνουν την ίδια απάντηση. Αλλά αν ο όρος $\Delta(pV)$ είναι σημαντικός θυμηθείτε ότι για μία διεργασία σταθερού όγκου, $\Delta(pV) = V\Delta p$, ενώ για ένα κλειστό εκτονούμενο σύστημα, υπό σταθερή πίεση $\Delta(pV) = p\Delta V$.

Παράδειγμα 10.7 Υπολογισμός Αδιαβατικής Θερμοκρασίας μίας Χημικής Αντίδρασης (Φλόγας)

Υπολογίστε τη θεωρητική θερμοκρασία φλόγας για το CO που καίγεται σε σταθερή πίεση με 100% περίσσεια αέρα, όταν τα αντιδρώντα εισέρχονται στους 100°C και 1 atm.

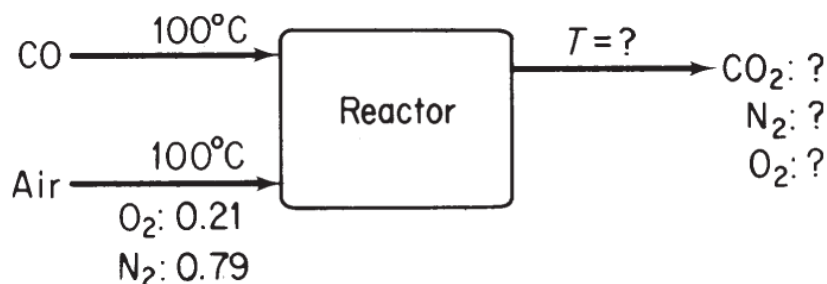
Λύση

Η παρουσίαση της λύσης θα συμπιεστεί ώστε να εξοικονομηθεί χώρος. Το σύστημα απεικονίζεται στο Σχήμα E10.7. Θα χρησιμοποιήσουμε δεδομένα από το Παράρτημα Δ και το CD του βιβλίου. Η διεργασία είναι ένα σύστημα ροής μόνιμης κατάστασης. Αγνοήστε τις οποιεσδήποτε επιδράσεις της ισορροπίας.



Βάση: 1 g mol CO(g) , κατάσταση αναφοράς 25°C και 1 atm

Σχήμα E10.7



Reactor: Αντιδραστήρας

Air: Αέρας

Υποθέτουμε και εδώ ότι κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης, το περιοριστικό αντιδρών (CO) αντιδρά πλήρως. Η περίσσεια του αέρα και το N_2 δεν αντιδρούν, αλλά

παρ' όλα αυτά θα πρέπει να υπολογίσετε τις σχετικές αισθητές θερμότητες τους για να έχετε τις κατάλληλες συνολικές αισθητές θερμότητες (ενθαλπίες) για τα ρεύματα της διεργασίας. Θα χρησιμοποιήσουμε την πινακοποιημένη μέθοδο όλων των σχετικών μεταβολών ενθαλπίας για κάθε ένωση που τροφοδοτείται και εξέρχεται από το σύστημα. Μπορείτε να επιλύσετε τα ισοζύγια μάζας (των οποίων οι βαθμοί ελευθερίας είναι μηδέν) ανεξάρτητα από το ισοζύγιο ενέργειας. Η περίληψη των αποτελεσμάτων της επίλυσης του ισοζυγίου μάζας είναι:

Ενώσεις στην είσοδο		Ενώσεις στην έξοδο	
Συστατικό	<i>g mol</i>	Συστατικό	<i>g mol</i>
CO(g)	1.00	CO ₂ (g)	1.00
O ₂ (περίσσεια + απαιτούμενο)	0.50 + 0.50	O ₂ (g)	0.50
N ₂	3.76	N ₂ (g)	3.76
(Αέρας = 4.76)			

Κατά την πρώτη προσέγγιση της λύσης του προβλήματος, οι τιμές αισθητής θερμότητας (ενθαλπίες) προέρχονται από τον πίνακα των τιμών ενθαλπίας των αερίων καύσης του Παραρτήματος Δ. Δεν θα μπορούσαν να υπολογιστούν με το πρόγραμμα των φυσικών ιδιοτήτων που υπάρχει στο CD του βιβλίου, καθώς οι συνθήκες σε ορισμένες θερμοκρασίες βρίσκονται εκτός του θερμοκρασιακού διαστήματος που αναφέρεται το πρόγραμμα. Το ισοζύγιο ενέργειας (με $Q = 0$) απλοποιείται σε $\Delta H = 0$. Τα δεδομένα που απαιτούνται για το ισοζύγιο ενέργειας είναι τα εξής:

Συστατικό	<i>g mol</i>	T(K)	$\Delta \hat{H}_{\text{αισθ.}}$ (J/g mol)	$\Delta \hat{H}_f^0$ (J/g mol)	ΔH (J)
<i>Εισερχόμενα</i>					
CO	1.00	373	(2917 - 728)	-110,520	-108,331
O ₂	1.0	373	(2953 - 732)	0	2,221
N ₂	3.76	373	(2914 - 728)	0	8,219
Σύνολο					-97,891
<i>Εξερχόμενα</i>					
<i>Υποθέστε T = 2000 K:</i>					
CO ₂	1.00	2000	(92,466 - 912)	-393,510	-301,956
O ₂	0.50	2000	(59,914 - 732)	0	29,591
N ₂	3.76	2000	(56,902 - 728)	0	211,214
Σύνολο					-61,151
$\Delta H = \Delta H_{\text{προϊόντα}} - \Delta H_{\text{αντιδρώντα}} = (-61,151) - (-97,891) = 36,740 > 0$					
<i>Υποθέστε T = 1750 K:</i>					
CO ₂	1.00	1750	(77,455-912)	-393,510	-316,977
O ₂	0.50	1750	(50,555-732)	0	24,912
N ₂	3.76	1750	(47,940-728)	0	177,517
Σύνολο					-114,548
$\Delta H = (-114,548) - (-97,891) = -16,657 < 0$					

Τώρα που το $\Delta H = 0$, μπορούμε να κάνουμε γραμμική παρεμβολή για να βρούμε την Θεωρητική Θερμοκρασία Φλόγας (ΘΘΦ):

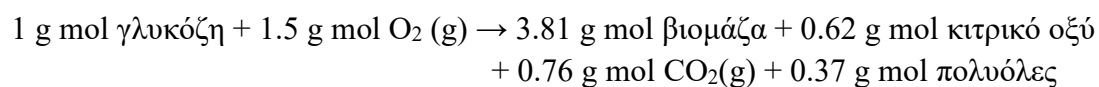
$$\Theta\Theta\Phi = 1750 + \frac{0 - (-16,657)}{36,740 - (-16,657)}(250) = 1750 + 78 = 1828 \text{ K } (1555^\circ\text{C})$$

Εναλλακτικά, θα μπορούσαμε να καταστρώσουμε ειδικές εξισώσεις της ΘΘΦ που θα επιλύονταν ως προς ΘΘΦ χωρίς τη μέθοδο της δοκιμής και του σφάλματος. Η διαφορά από τον πρώτο τρόπο επίλυσης είναι ότι θα πρέπει τώρα να διατυπώσετε μη γραμμικές πολυωνυμικές εξισώσεις της ΘΘΦ ολοκληρώνοντας τις εξισώσεις θερμοχωρητικότητας για κάθε ένωση, ώστε να βρείτε τις αντίστοιχες αισθητές θερμότητες κάθε ένωσης. Αν οι εξισώσεις της θερμοχωρητικότητας ήταν τρίτου βαθμού ως προς T, οι εξισώσεις της ΘΘΦ που ολοκληρώθηκαν, θα ήταν δευτέρου βαθμού. Μπορείτε να βρείτε τις ολοκληρωμένες εξισώσεις κάθε ένωσης στο CD του βιβλίου, ώστε να αποφευχθούν λάθη, να τις εισάγετε στο ισοζύγιο ενέργειας σαν αισθητές θερμότητες, να τις συνενώσετε, και να επιλύσετε το ισοζύγιο ενέργειας που προκύπτει χρησιμοποιώντας κάποιο πρόγραμμα επίλυσης μαθηματικών εξισώσεων όπως το Polymath. Μπορείτε να έχετε μία γενική εισαγωγική λύση, περικόπτοντας τις εξισώσεις τρίτου βαθμού σε εξισώσεις δευτέρου βαθμού, και να επιλύσετε τις τελευταίες.

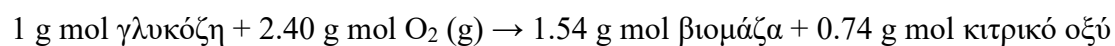
Παράδειγμα 10.8 Παραγωγή Κιτρικού Οξέος από Μύκητα

Το κιτρικό οξύ ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) είναι μία γνωστή ένωση των ζωντανών κυττάρων τόσο των φυτικών όσο και των ζωικών οργανισμών. Ο κύκλος του κιτρικού οξέος, αποτελείται από μία σειρά από χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στα έμβια κύτταρα, έχει μεγάλη σημασία για την οξείδωση της γλυκόζης που είναι η κυριότερη πηγή ενέργειας για τα κύτταρα. Η λεπτομερής διατύπωση των αντιδράσεων είναι αρκετά πολύπλοκη για να την αναφέρουμε εδώ, αλλά από μακροσκοπική (συνολική) άποψη, κατά την εμπορική παραγωγή του κιτρικού οξέος σε μία ασυνεχή διεργασία, υπάρχουν τρεις διαφορετικές φάσεις των οποίων οι στοιχειομετρίες διαφέρουν λίγο:

Αρχική φάση (μεταξύ 80 και 120 ωρών), αρχική αντίδραση

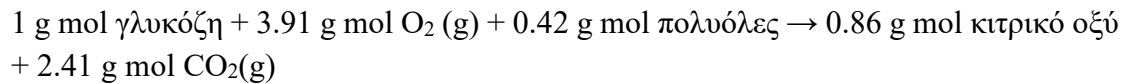


Ενδιάμεση φάση (μεταξύ 120 και 180 ωρών), κατανάλωση και άλλης ποσότητας γλυκόζης



$$+ 1.33 \text{ g mol CO}_2(\text{g}) + 0.05 \text{ g mol πολυόλες}$$

Τελική_φάση (μεταξύ 180 και 220 ωρών), κατανάλωση και άλλης ποσότητας γλυκόζης

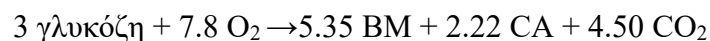


Σε μία αερόβια (παρουσία αέρα) ασυνεχή διεργασία, διάλυμα γλυκόζης 30% στους 25°C, εισάγεται σε μία συσκευή ζύμωσης. Πρόκειται να παραχθεί κιτρικό οξύ με τον μύκητα *Aspergillus niger*. Στοιχειομετρική ποσότητα αέρα αναμιγνύεται με το διάλυμα της καλλιέργειας με έναν εξαεριστήρα 100 hp. Μόνο το 60% της συνολικής ποσότητας γλυκόζης που εισάγεται σαν τροφοδοσία, μετατρέπεται τελικά σε κιτρικό οξύ. Η αρχική φάση βρίσκεται στους 32°C, η ενδιάμεση φάση στους 35°C, και η τελική φάση στους 25°C.

Με βάση τα δεδομένα, πόση θερμότητα πρέπει να προσφερθεί ή να απομακρυνθεί από την συσκευή ζύμωσης, κατά την παρασκευή μιας παρτίδας 10,000 kg κιτρικού οξέος;

Λύση

Τα λεπτομερή βήματα της λύσης θα συγχωνευθούν. Ας παραλείψουμε την ένταξη των αντίστοιχων θερμοτήτων του διαλύματος γλυκόζης και κιτρικού οξέος καθώς έχουν μικρό αντίκτυπο, αλλά ένα περίπλοκο ρόλο. Επειδή σας ενδιαφέρουν μόνο οι τιμές στην τελική και την αρχική κατάσταση, οι λεπτομέρειες του ενδιάμεσου σταδίου μπορούν να αγνοηθούν για το συγκεκριμένο πρόβλημα (αλλά όχι για το σχεδιασμό του εξοπλισμού της δυναμική διεργασίας στην οποία μπορεί να απαιτηθεί τόσο θέρμανση όσο και ψύξη). Ας συμβολίσουμε το κιτρικό οξύ με CA και την βιομάζα με BM. Με δεδομένη τη σύσταση της βιομάζας, μπορείτε να φτιάξετε ένα ισοζύγιο μάζας για την ολική διεργασία για την οποία η συνολική καθαρή αντίδραση και των τριών βημάτων είναι



Ισοζύγιο μάζας CA:

Βάση: 10,000 kg παραγόμενο CA

$$\frac{10,000 \text{ kg CA}}{1} \left| \frac{1 \text{ kg mol CA}}{192.12 \text{ kg CA}} \right| = 52.05 \text{ kg mol παραγόμενου CA}$$

$$\frac{52.05 \text{ kg mol CA}}{1} \left| \frac{3 \text{ kg mol γλυκόζης}}{2.22 \text{ kg mol CA}} \right| \left| \frac{1.00 \text{ kg mol κλυκόζης στην αρχή}}{0.60 \text{ kg mol καταναλισκόμενης γλυκόζης}} \right|$$

$$= 117.23 \text{ kg mol γλυκόζης}$$

$$\frac{117.23 \text{ kg mol γλυκόζης}}{1 \text{ kg mol γλυκόζης}} \left| \frac{180.16 \text{ kg γλυκόζης}}{0.30 \text{ kg γλυκόζης}} \right| \frac{1.00 \text{ kg διαλύματος}}{0.30 \text{ kg γλυκόζης}}$$

= 70,400 kg του διαλύματος 30% που απαιτείται στην αρχή της αντίδρασης

Σημειώστε ότι το νερό λειτουργεί σαν μέσο της καλλιέργειας και δεν εισέρχεται στην ολική στοιχειομετρία. Για εξοικονόμηση χώρου παρουσιάζετε μόνο η ανάλυση των ισοζυγίων μάζας.

Συστατικό	Αρχικά (kg mol)	Τελικά (kg mol)
Γλυκόζη (70,400)(0.3)/180.16=	117.23	46.92
BM (52.05)(5.35/2.22) =		125.44
CA		52.05
O ₂ (117.23)(7.8/3) =	305.03	
CO ₂ (117.23)(4.5/3)(0.60)=		105.59

Θα θεωρήσουμε ότι ο αέρας (O₂ και το N₂) που εισάγονται στο σύστημα καθώς και το CO₂ και N₂ που εξέρχονται, θεωρούνται μέρος της αρχικής κατάστασης του συστήματος και της τελικής κατάστασης αντίστοιχα, ώστε το σύστημα να διατηρηθεί κλειστό.

Η υπόθεση ότι υπάρχει ροή δεν είναι σωστή, επειδή το αέριο εισέρχεται σε θερμοκρασίες που δεν προσδιορίζονται και εξέρχεται σε διάφορες θερμοκρασίες. Ωστόσο, εάν επρόκειτο να υπολογίσετε τη διαφορά στην ενέργεια που συνδέεται με τις ροές του αερίου σε ένα ανοιχτό σύστημα, θα βρείτε ότι είναι αρκετά ασήμαντες σε σχέση με το έργο που προσφέρθηκε στο σύστημα και τη θερμότητα της αντίδρασης.

Ισοζύγιο ενέργειας

Για το κλειστό σύστημα ισχύει ότι:

$$\Delta U = Q + W$$

Επειδή οι αλλαγές των KE και PE είναι μηδέν.

Το έργο που προσφέρθηκε είναι

$$W = \frac{100 \text{ hp}}{1 \text{ (hp)(s)}} \left| \frac{745.7 \text{ J}}{1 \text{ (hp)(s)}} \right| \frac{220 \text{ hr}}{1 \text{ hr}} \left| \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ hr}} \right| \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = 5.906 \times 10^7 \text{ kJ}$$

Επειδή δε γνωρίζουμε την τιμή της U γι' αυτό το σύστημα, θα πρέπει να υποθέσουμε ότι

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) \cong \Delta H \text{ επειδή το } \Delta(pV) \text{ είναι αμελητέο}$$

Τότε:

Το επόμενο βήμα είναι ο υπολογισμός της μεταβολής της ενθαλπίας. Τα διαθέσιμα δεδομένα για το $\Delta \hat{H}$ είναι:

MB	ΔH_f° (kJ/g mol)	
d, ά γλυκόζη ($C_6H_{12}O_6$)	180.16	-1266
Κιτρικό οξύ ($C_6H_8O_7$)	192.12	-1544.8
Ξηρά κύτταρα (βιομάζα)	28.6	-91.4

Η θερμοκρασία αναφοράς θα είναι 25°C. Η αρχική κατάσταση είναι 25°C και η τελική κατάσταση είναι επίσης 25°C οπότε οι αισθητές θερμότητες είναι μηδέν. Θα παραλείψουμε το άζωτο στο ισοζύγιο ενέργειας, αφού το άζωτο που εισέρχεται ισούται με το άζωτο που εξέρχεται και η θερμοκρασία εισόδου και εξόδου είναι 25°C.

Συστατικό	kg mol	$\Delta \hat{H}_f^\circ$ (kJ/g mol)	ΔH (kJ)
<i>Είσοδος</i>			
Γλυκόζη	117.32	-1266	$-148,530 \times 10^3$
O ₂	305.03	0	0
Σύνολο			$-148,530 \times 10^3$
<i>Εξοδος</i>			
Γλυκόζη	46.93	-1266	$-59,410 \times 10^3$
BM	125.44	-91.4	$-11,470 \times 10^3$
CA	52.05	-1544.8	$-80,410 \times 10^3$
CO ₂	105.59	-393.51	$-41,550 \times 10^3$
Σύνολο			$-192,840 \times 10^3$

$$\Delta H = [(-192,840) - (148,530)] \times 10^3 = -44,310 \times 10^3 \text{ kJ}$$

$$Q = -4.43 \times 10^7 - 5.91 \times 10^7 = -1.03 \times 10^8 \text{ kJ (θερμότητα που απομακρύνθηκε)}$$

Παράδειγμα 10.9 Εφαρμογή του Ισοζυγίου Ενέργειας σε Διεργασία που Αποτελείται από Πολλαπλές Μονάδες

Το Σχήμα E10.9α δείχνει μία διεργασία στην οποία το CO καίγεται με 80% της θεωρητικά απαιτούμενης ποσότητας αέρα, στον Αντιδραστήρα 1. Τα αέρια καύσης χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία ατμού, καθώς και για τη μεταφορά θερμότητας στα αντιδρώντα του Αντιδραστήρα 2. Μία ποσότητα των αερίων καύσης που χρησιμοποιούνται στη θέρμανση των αντιδρώντων του Αντιδραστήρα 2, ανακυκλώνεται. Το SO₂ οξειδώνεται στον Αντιδραστήρα 2. Σας ζητείται να υπολογίσετε τα lbmol του CO που καίγονται ανά ώρα, στον Αντιδραστήρα 1. Σημείωση: Τα αέρια που συμμετέχουν στην οξείδωση του SO₂ δεν βρίσκονται σε άμεση επαφή με το αέριο καύσης που χρησιμοποιείται στην θέρμανση των αντιδρώντων και προϊόντων.

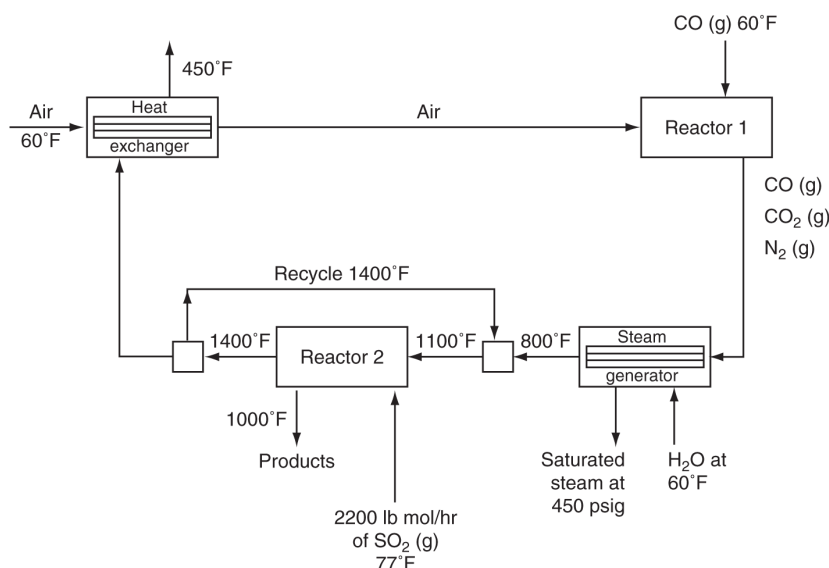
Τα δεδομένα του Αντιδραστήρα 2 που είναι σχετικά με την οξείδωση του SO₂, είναι

Αντιδρώντα	Γραμμομοριακό κλάσμα	T (°F)
SO ₂	0.667	77
O ₂	0.333	77
	1.00	

Προϊόντα

SO ₃	0.586	1000
SO ₂	0.276	1000
O ₂	0.138	1000
	1.000	

Σχήμα E10.9α



Air: αέρας

Heat exchanger: Εναλλάκτης θερμότητας

Reactor 1: Αντιδραστήρας 1

Reactor 2: Αντιδραστήρας 2

Products: Προϊόντα

Recycle 1400°F: Ανακύκλωση στα 1400°F

Steam Generator: Παραγωγή Ατμού

2200 lb mol/hr of SO₂ (g) 77°F: 2200 lb mol/hr του SO₂ (g) 77°F

H₂O at 60°F: H₂O στους 60°F

Saturated steam at 450 psig: Κορεσμένος ατμός στα 450 psig

Λύση

Πριν ξεκινήσετε τους υπολογισμούς για την επίλυση του προβλήματος, θα πρέπει να κάνετε μερικές σημαντικές επιλογές.

1. Ποιες μονάδες πρέπει να χρησιμοποιηθούν; Αν και όλα τα δεδομένα του διαγράμματος είναι σε μονάδες του συστήματος ΑΕ, τα δεδομένα που αφορούν στις ενθαλπίες είναι στο σύστημα SI, και γι' αυτό θα χρησιμοποιήσουμε το τελευταίο. Οι μετατροπές των θερμοκρασιών είναι:

T(°F)	T(K)
77	298
800	700
1000	811
1400	1033

2. Σε ποιο σύστημα θα αναφέρονται οι υπολογισμοί; Η επιλογή ολόκληρης της διεργασίας σαν σύστημα, θα οδηγήσει σε 15 αγνώστους που θα απαιτούν 15 ανεξάρτητες εξισώσεις. Είναι πιο λογικό να βρούμε ένα σύστημα με λιγότερες εξισώσεις και αγνώστους. Αν εξετάσετε μερικά από τα πιθανά υποσυστήματα της διεργασίας, θα δείτε ότι η επιλογή του Αντιδραστήρα 2, χωρίς τα ρεύματα ανακύκλωσης, είναι μία λογική επιλογή. Περιλαμβάνει άμεσα το SO₂, ενώ οι θερμοκρασίες εισόδου και εξόδου είναι γνωστές, αλλά πρέπει να καθορίσουμε αρχικά τη σύσταση του ρεύματος εξόδου από τον Αντιδραστήρα 1.
3. Ποια βάση πρέπει να χρησιμοποιηθεί; Η ποσότητα του υλικού που δίνεται είναι 2200 lb mol/hr SO₂. Μία βολική βάση θα ήταν το 1 g mol εισερχόμενου CO, έτσι ώστε να μπορέσουμε αρχικά να προσδιορίσουμε τη σύσταση των αερίων καύσης που απομακρύνονται από τον Αντιδραστήρα 1. Και οι δύο βάσεις είναι κατάλληλες, αλλά θα χρησιμοποιήσουμε τη δεύτερη, και στο τέλος των υπολογισμών θα μετατρέψουμε σε lb mol CO/hr.

Εκτός από τις τρεις επιλογές που αναφέραμε παραπάνω, πρέπει να γίνουν και μερικές υποθέσεις:

1. Η διεργασία και τα συστατικά της είναι μία συνεχής διεργασία ροής, μόνιμης κατάστασης, οπότε $E = 0$.

2. Η πίεση παντού είναι 1 atm.
3. Δεν υπάρχει απώλεια θερμότητας ($Q = 0$ στα ισοζύγια ενέργειας)
4. $\Delta KE = \Delta PE = W = 0$ σε οποιαδήποτε ισοζύγια ενέργειας

Βήμα 5

Βάση: 1 g mol εισερχόμενου CO στον Αντιδραστήρα 1

Βήμα 3

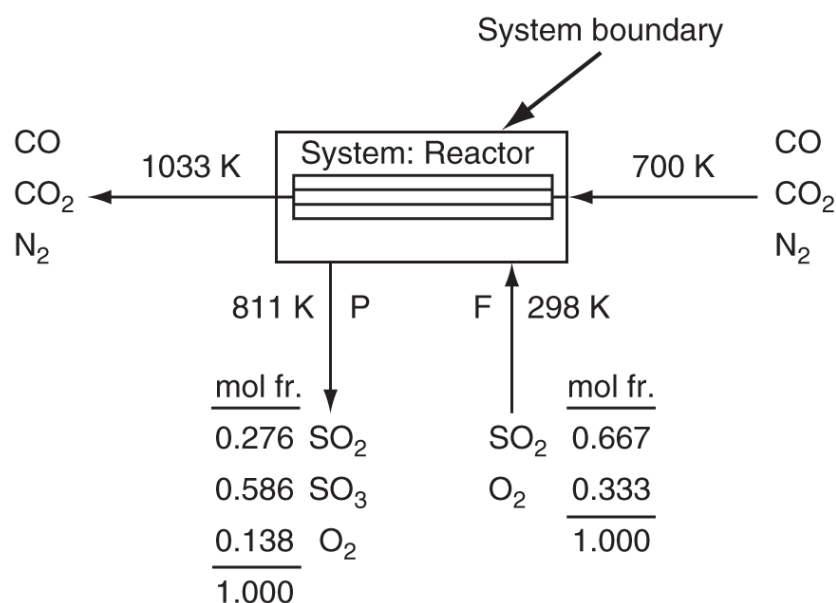
Στην επιλεγόμενη βάση πρέπει να υπολογίσετε το O_2 , N_2 , CO, και CO_2 στα καυσαέρια του Αντιδραστήρα 1 που περνούν από το σύνολο της διεργασίας. Στα προϊόντα καύσης δεν υπάρχει O_2 αφού δεν χρησιμοποιείται περίσσεια αέρα. Έτσι, οι υπολογισμοί των καυσαερίων είναι:

Βάση: 1 g mol εισερχόμενου $CO(g)$ στον Αντιδραστήρα 1

Αντίδραση:	$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$
Εισερχόμενο O_2 :	$1(0.5)(0.8) = 0.4 \text{ g mol}$
Εισερχόμενο N_2 :	$0.4(79/21) = 1.5 \text{ g mol}$

Περιγραφή της εξόδου του Αντιδραστήρα 1		
Συστατικό	g mol	Γραμ. κλ.
CO	$1(1-0.8) = 0.2$	0.32
CO_2	$1(0.8) = 0.8$	0.08
N_2	$= 1.5$	<u>0.60</u>
Σύνολο	2.5	1.00

Σχήμα E10.9β



System boundary: Όρια συστήματος

System: Reactor: Σύστημα: Αντιδραστήρας

mol fr. : γραμμομοριακό κλ.

Βήματα 6 και 7

Η ανάλυση των βαθμών ελευθερίας για τον Αντιδραστήρα 2 είναι η εξής: Μπορούμε να ορίσουμε τιμές στα αέρια εισόδου και εξόδου στα CO, CO₂, N₂ από τους προηγούμενους υπολογισμούς. Γνωρίζουμε τις θερμοκρασίες και τις πιέσεις εισόδου και εξόδου. Γνωρίζουμε επίσης τις τιμές των γραμμομοριακών κλασμάτων των ρευμάτων εισόδου και εξόδου F και P, επομένως μπορούμε να υπολογίσουμε τις τιμές των $n_{\text{SO}_2}^F$, $n_{\text{O}_2}^F$, $n_{\text{SO}_2}^P$, $n_{\text{SO}_3}^P$, $n_{\text{O}_2}^P$ από ειδικά γραμμομοριακά κλάσματα, για παράδειγμα $n_{\text{SO}_2}^F = 0.667F$. Η θερμοκρασίες εισόδου και εξόδου είναι επίσης γνωστές.

Ο άγνωστοι του συστήματος στο Σχήμα E10.9β είναι συνολικά 8: $n_{\text{SO}_2}^F$, $n_{\text{O}_2}^F$, $n_{\text{SO}_2}^P$, $n_{\text{SO}_3}^P$, $n_{\text{O}_2}^P$, ξ , F και P. Πόσες ανεξάρτητες εξισώσεις υπάρχουν; Μία τυπική ανάλυση ισοζυγίων μάζας θα ήταν η εξής:

- | | |
|---|---|
| (α) Ισοζύγια SO ₂ , SO ₃ και O ₂ | 3 |
| (β) Άθροισμα των γραμμομορίων των συστατικών για τον προσδιορισμό των P και F (περιττή) | 0 |
| (γ) Προδιαγραφές ($n_{\text{SO}_2}^F$, $n_{\text{O}_2}^F$, $n_{\text{SO}_2}^P$, $n_{\text{SO}_3}^P$, $n_{\text{O}_2}^P$): | 5 |

Τα τρία ισοζύγια ειδών είναι

SO ₂ :	$P(0.276) - F(0.667) = -1(\xi)$	(α)
SO ₃ :	$P(0.586) - F(0.) = -1(\xi)$	(β)
O ₂ :	$P(0.138) - F(0.333) = -0.5(\xi)$	(γ)

Μόνο δύο είναι ανεξάρτητα. Προσπαθήστε να επιλύσετε τις εξισώσεις (α) – (γ), και θα δείτε ότι η συνθήκη αυτή ισχύει. Έτσι, χρειάζεται άλλη μία εξίσωση. Ποια εξίσωση νομίζετε ότι πρέπει να εισαχθεί; Ποιο είναι το θέμα του Κεφαλαίου αυτού; Χρησιμοποιήστε ένα ισοζύγιο ενέργειας.

Αν κάνετε την ανάλυση των βαθμών ελευθερίας χρησιμοποιώντας στοιχειακά ισοζύγια, υπάρχουν επτά άγνωστοι (το ξ σε συμπεριλαμβάνεται), και οι εξισώσεις περιλαμβάνουν δύο στοιχειακά ισοζύγια συν πέντε προδιαγραφές.

Βήματα 8 και 9

Για να φτιάξετε ένα ισοζύγιο ενέργειας, πρέπει να βρείτε πληροφορίες για τις θερμότητες σχηματισμού και τις αισθητές θερμότητες. Τα παρακάτω δεδομένα υπάρχουν στο CD του βιβλίου. Μετά τις υποθέσεις που έγιναν, το ισοζύγιο ενέργειας απλοποιήθηκε στο $\Delta H = 0$.

Δεδομένα και Υπολογισμοί για το Ισοζύγιο Ενέργειας					
Ένωση	g mol	T(K)	$\Delta \hat{H}_f^0$ (kJ/g mol)	$\Delta \hat{H}_{\text{αισθητή}}$ (kJ/g mol)	ΔH (kJ)
<i>Εξοδος</i>					
CO(g)	0.2	1033	-109.054	35.332	-14.744
CO ₂ (g)	0.8	1033	-393.250	35.178	-286.458
N ₂ (g)	1.5	1033	0	22.540	33.810
SO ₂ (g)	$n_{\text{SO}_2}^P$	811	-296.855	20.845	$-276.010 n_{\text{SO}_2}^P$
SO ₃ (g)	$n_{\text{SO}_3}^P$	811	-395.263	34.302	$-360.961 n_{\text{SO}_3}^P$
O ₂ (g)	$n_{\text{O}_2}^P$	811	0	16.313	$16.313 n_{\text{O}_2}^P$
<i>Είσοδος</i>					
CO ₂ (g)	0.8	700	-393.250	17.753	-300.398
N ₂ (g)	1.5	700	0	11.981	17.972
SO ₂ (g)	$n_{\text{SO}_2}^F$	298	-296.855	0	$-296.855 n_{\text{SO}_2}^F$
O ₂ (g)	$n_{\text{O}_2}^F$	298	0	0	0

Το ισοζύγιο ενέργειας έχει ως εξής

$$-276.010 n_{\text{SO}_2}^P - 360.961 n_{\text{SO}_3}^P + 296.855 n_{\text{SO}_2}^F + 16.313 n_{\text{O}_2}^P = -33.41 n_{\text{SO}_2}^F \quad (\delta)$$

Βήμα 9

Αντικαταστήστε τις μεταβλητές της εξίσωσης (δ) με τα παρακάτω ώστε η Εξίσωση (δ) να δίνεται σε σχέση με τα ρεύματα F και P:

$$n_{\text{SO}_2}^P = P(0.276) \quad n_{\text{O}_2}^P = P(0.138)$$

$$n_{\text{SO}_3}^{\text{P}} = P(0.586) \quad n_{\text{SO}_2}^{\text{F}} = F(0.667)$$

Λύστε την εξίσωση (δ) ως προς τα ρεύματα F και P μαζί με τις Εξισώσεις (α) και (β) (με το Polymath), και θα βρείτε (τα ni είναι σε g mol)

$$n_{\text{SO}_2}^{\text{P}} = 0.312 \quad n_{\text{SO}_2}^{\text{F}} = 0.974$$

$$n_{\text{SO}_3}^{\text{P}} = 0.662 \quad n_{\text{O}_2}^{\text{F}} = 0.486$$

$$n_{\text{O}_2}^{\text{P}} = 0.156$$

$$P = 1.13 \quad \xi = 0.66$$

$$F = 1.46$$

Βήμα 10

Ελέγξτε την λύση χρησιμοποιώντας ένα ισοζύγιο για το οξυγόνο:

$$\text{O: } 2 n_{\text{SO}_2}^{\text{P}} + 3 n_{\text{SO}_3}^{\text{P}} + 2 n_{\text{O}_2}^{\text{P}} - 2 n_{\text{O}_2}^{\text{F}} - 2 n_{\text{SO}_2}^{\text{F}} = 0$$

$$2(0.312) + 3(0.662) + 2(0.156) - 2(0.486) - 2(0.974) = 0$$

Τέλος, πρέπει να υπολογίσετε τα lb mol του CO/hr που ρέουν στον Αντιδραστήρα 1. Αφού δεν υπάρχει απώλεια καυσαερίων μέχρι και μέσα από τον Αντιδραστήρα 2, γνωρίζετε (για βάση 1 g mol εισερχόμενου CO στον Αντιδραστήρα 1) ότι

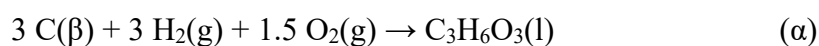
$$\frac{1 \text{ lb mol CO}}{0.974 \text{ lb mol SO}_2} \bigg| \frac{2200 \text{ lb mol SO}_2}{\text{hr}} = 2259 \frac{\text{lb mol CO}}{\text{hr}}$$

Παράδειγμα 10.10 Μετατροπή της Πρότυπης Θερμότητας Καύσης στην Αντίστοιχη Πρότυπη Θερμότητα Σχηματισμού

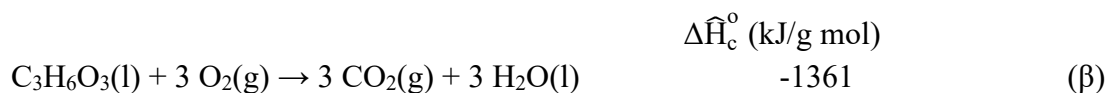
Η θερμότητα καύσης του υγρού ($> 17^{\circ}\text{C}$) γαλακτικού οξέος ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) ποικίλει κάπως στη βιβλιογραφία. Θα χρησιμοποιήσουμε την τιμή -1361 kJ / g mol [*Electronic J. Biotech.*, 7, No. 2 (2004)]. Ποια είναι η αντίστοιχη πρότυπη θερμότητα σχηματισμού;

Λύση

Η ΔH_f° καθορίζεται από τη χημική αντίδραση



Η διαδικασία είναι να ξεκινήσετε με τη χημική εξίσωση που δίνει το ΔH_c° (Εξίσωση (β) παρακάτω) και προσθέστε ή αφαιρέστε άλλες χημικές εξισώσεις των οποίων οι πρότυπη (εξ) θερμότητα (εξ) καύσης είναι γνωστές, έτσι ώστε το τελικό αποτέλεσμα είναι η επιθυμητή Εξίσωση (α).



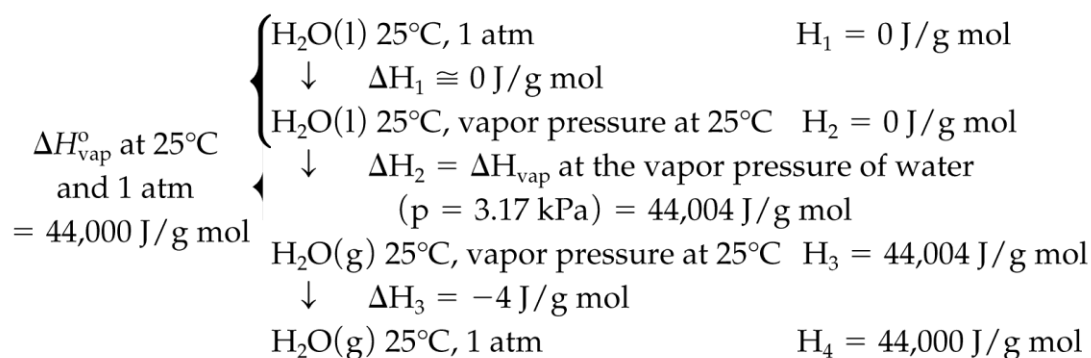
Η Εξίσωση (δ) περιλαμβάνει αλλαγή φάσης για το νερό (βλέπε Σχήμα 10.5).

Το ακόλουθο $-(\beta) + 3(\gamma) + 3(\delta)$ – μας δίνει την Εξίσωση (α), ή

$$1361 + 3(-393.51) + 3(-285.84) = \Delta \hat{H}_f^{\circ} = -677 \text{ kJ/g mol}$$

Με βάση αυτό το τρόπο λειτουργίας, μπορείτε να μετατρέψετε μία πρότυπη θερμότητα σχηματισμού σε μία πρότυπη θερμότητα καύσης;

Σχήμα 10.5



Η μεταβολή της ενθαλπίας κατά τη μετατροπή του $\text{H}_2\text{O(l)}$ από τους 25°C και 1 atm σε $\text{H}_2\text{O(g)}$ στους 25°C και 1 atm . Δείτε και στους πίνακες ατμού στο ένθετο στο πίσω μέρος του βιβλίου αν τα βήματα δεν είναι ξεκάθαρα.

$\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$ at 25°C and 1 atm : $\Delta \hat{H}_{\text{εξάτμ.}}^{\circ}$ στους 25°C και 1 atm

$\text{H}_2\text{O(l)}$ 25°C , vapor pressure at 25°C : $\text{H}_2\text{O(l)}$ 25°C , τάση ατμών στους 25°C

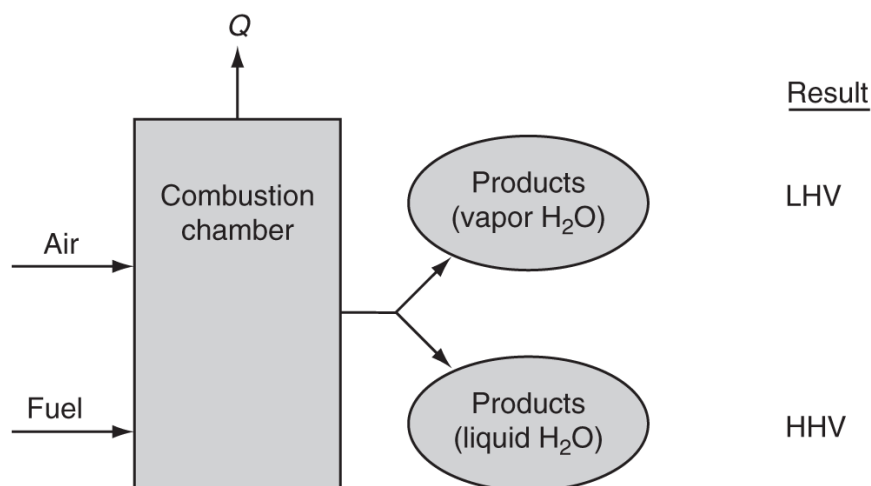
$\Delta H_2 = \Delta H_{\text{vap}}$ at the vapor pressure of water: $\Delta H_2 = \Delta H_{\text{vap}}$ στην τάση ατμών του νερού

$\text{H}_2\text{O(g)}$ 25°C , vapor pressure at 25°C : $\text{H}_2\text{O(g)}$ 25°C , τάση ατμών στους 25°C

Η ακριβής θερμότητα εξάτμισης μιας ένωσης όπως το νερό σε 1 atm και 25°C , μπορεί να υπολογιστεί όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.5, αλλά η τιμή της θερμότητας εξάτμισης μιας ένωσης στους 25°C καθώς και η τάση ατμών της επαρκούν για τους υπολογισμούς. Παρατηρήστε ότι η θερμότητα καύσης για το $\text{H}_2\text{O(l)}$ είναι μηδέν, αλλά για το $\text{H}_2\text{O(g)}$ είναι ίση με -44.00 kJ/g mol (πρέπει να αφαιρέσετε την θερμότητα εξάτμισης του νερού στους 25°C και 1 atm από την τιμή του $\text{H}_2\text{O(l)}$). (Η τιμή του $\Delta \hat{H}_{\text{εξάτμ.}}^{\circ} = 44.00 \text{ kJ/g mol}$, προκύπτει από το Σχήμα 10.5.)

Για καύσιμα όπως ο άνθρακας ή το πετρέλαιο, η αρνητική τιμή της πρότυπης θερμότητας καύσης είναι γνωστή σαν θερμογόνο δύναμη του καυσίμου. Υπάρχει η κατώτερη (καθαρή) θερμογόνο δύναμη (LHV) και η ανώτερη (μικτή) θερμογόνο δύναμη (HHV), ανάλογα με το αν το νερό που προκύπτει από την καύση είναι σε μορφή ατμού (LHV) ή σε μορφή υγρού (HHV). Δείτε το Σχήμα 10.6.

Σχήμα 10.6.



Η κατάταξη του LHV ή του HHV εξαρτάται από την κατάσταση του νερού που εξέρχεται από το σύστημα.

Air: Αέρας

Fuel: Καύσιμο

Combustion chamber: Θάλαμος καύσης

Products (vapor H₂O): Προϊόντα (υδρατμός)

Products (liquid H₂O): Προϊόντα (υγρό H₂O)

Result: Αποτέλεσμα

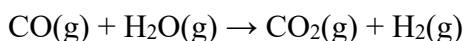
$$\text{HHV} = \text{LHV} + (n_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} \text{ στα προϊόντα}) (\Delta \hat{H}_{\text{εξάτμ.}} \text{ στους } 25^\circ\text{C και } 1 \text{ atm})$$

Μπορείτε να υπολογίσετε, με μία εξίσωση ανάλογη με την Εξίσωση (10.1), την πρότυπη θερμότητα μιας αντίδρασης, χρησιμοποιώντας τις θερμότητες καύσης. Για **πλήρη καύση**:

$$\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ}(25^\circ\text{C}) = - \left(\sum_{\text{Προϊόντα}} n_i \Delta \hat{H}_{\text{c},i}^{\circ} - \sum_{\text{Αντιδρώντα}} n_i \Delta \hat{H}_{\text{c},i}^{\circ} \right) \quad (10.7)$$

Παρατήρηση: Το αρνητικό πρόσημο προκύπτει από την παρένθεση των αθροισμάτων οφείλεται στο ότι οι επιλεγόμενες συνθήκες αναφοράς είναι μηδέν για τα προϊόντα του δεξιού μέρους της πρότυπης εξίσωσης. Συμβουλευτείτε το Παράρτημα Δ, για τις τιμές των $\Delta \hat{H}_{\text{c}}^{\circ}$.

Σαν παράδειγμα υπολογισμού του $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ}(25^{\circ}\text{C})$ από τα δεδομένα των θερμοτήτων καύσης, θα υπολογίσουμε το $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ}(25^{\circ}\text{C})$ για την αντίδραση (τα δεδομένα έχουν ληφθεί από το Παράρτημα Δ σε kJ/g mol)



$$\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ}(25^{\circ}\text{C}) = -\{[(1)(0) + (1)(-285.84)] - [(1)(-282.99) + (1)(-44.00)]\} = -41.51 \text{ kJ}$$

Ο υπολογισμός της θερμότητας της αντίδρασης για καύσιμα και ενώσεις με πολύπλοκη ανάλυση απαιτεί την χρήση εμπειρικών τύπων για τον υπολογισμό του $\Delta \hat{H}_{\text{rxn}}^{\circ}$. Μπορείτε να υπολογίσετε την θερμογόνο δύναμη ενός τύπου λιγνίτη με ακρίβεια 3% από τον τύπο του Dulong⁴:

⁴ H. H. Lowry (ed.), *Chemistry of Coal Utilization*, Wiley, New York (1945), Chapter 4.

Ανώτερη θερμογόνο δύναμη (HHV) σε Btu/lb

$$= 14,544 \text{ C} + 62,028 \left(\text{H} - \frac{\text{O}}{8} \right) + 4050 \text{ S}$$

όπου C, H, S, και O είναι τα αντίστοιχα κλάσματα βάρους στο καύσιμο.

καθαρή Btu/lb άνθρακα = μικτή Btu/lb άνθρακα – (91.23) (% συνολικό H κατά βάρος)

Η τιμή HHV καυσίμου πετρελαίου σε Btu ανά λίβρα μπορεί να υπολογιστεί κατά προσέγγιση από τη σχέση

$$\text{HHV} = 17,887 + 57.5^{\circ}\text{API} - 102.2 (\% \text{S}).$$

Παράδειγμα 10.11 Θερμογόνος Δύναμη του Λιγνίτη

Η αεριοποίηση του λιγνίτη αποτελείται από τη χημική μετατροπή του στερεού λιγνίτη σε καύσιμο αέριο. Για πολλά χρόνια πριν από τη διάδοση του φυσικού αερίου, το αέριο που προερχόταν από τον λιγνίτη, χρησίμευε σαν καύσιμο (καθώς επίσης και ως πηγή φωτός). Αν και οι τιμές της θερμογόνου δύναμης του λιγνίτη διαφέρουν, όσο μεγαλύτερη είναι η θερμογόνος δύναμη, τόσο μεγαλύτερη είναι και η θερμογόνος δύναμη του παραγόμενου αερίου. Η αναφερθείσα θερμογόνος δύναμη για την παρακάτω ανάλυση του λιγνίτη είναι 29,770 kJ/kg. Θεωρείστε ότι η τιμή αυτή αντιστοιχεί στη μικτή θερμογόνο δύναμη σε 1 atm και 25°C, λαμβανόμενη σε ανοιχτό σύστημα.⁵ Χρησιμοποιήστε τον τύπο του Dulong για να ελέγξετε την εγκυρότητα της αναφερθείσας τιμής.

⁵ Αν η αναφερθείσα τιμή είχε ληφθεί σε κλειστό σύστημα, η αναφερθείσα τιμή μπορούσε να είναι η $\Delta\bar{U}$ και όχι η $\Delta\bar{H}$.

Συστατικό	Ποσοστό
C	71.0
H ₂	5.6
N ₂	1.6
Καθαρό S	2.7
Στάχτη	6.1
O ₂	13.0
Σύνολο	100.0

Λύση

$$\text{HHV} = 14,544(0.71) + 62,028 \left[(0.056) - \frac{0.130}{8} \right] + 4050(0.027) = 12,901 \text{ Btu/lb}$$

Παρατηρήστε ότι τα 0.056 lb H₂ είναι και 0.056 lb H, και 0.130 lb O₂ είναι και 0.130 lb O, επειδή οι τιμές των ποσοστών είναι η μάζα του στοιχείου ανεξάρτητα από το πόσα άτομα ενώνονται για να σχηματίσουν το μόριο.

$$\frac{12,901 \text{ Btu}}{\text{lb}} \left| \frac{1 \text{ lb}}{0.454 \text{ kg}} \right| \left| \frac{1.055 \text{ kJ}}{1 \text{ Btu}} \right| = 29,980 \text{ kJ/kg}$$

Οι δύο τιμές είναι αρκετά κοντά.

Παράδειγμα 10.12 Επιλογή Καυσίμου με Σκοπό τη Μείωση των Εκπομπών SO₂

Οι εκπομπές SO₂ σε μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, αποτελούν την κύρια αιτία σχηματισμού της όξινης βροχής. Η όξινη βροχή δημιουργείται κατά την απορρόφηση του SO₂ της ατμόσφαιρας από το νερό της βροχής και αυξάνει την

οξύτητα των λιμνών και των ποταμών. Θεωρήστε τα δύο καύσιμα που αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα. Καθορίστε ποιο από τα δύο καύσιμα είναι καταλληλότερο για να αποδώσει λόγω καύσης 10^6 Btu θερμικής ενέργειας, δίνοντας τις λιγότερες εκπομπές SO_2 . Η μείωση του παραγόμενου SO_2 μπορεί να υλοποιηθεί με την απομάκρυνσή του από τα καυσαέρια, αυξάνοντας όμως το κόστος, φέρνοντας στο προσκήνιο έναν ακόμη σημαντικό παράγοντα για την επιλογή ενός καυσίμου.

	No. 6 Καύσιμο Λάδι	No. 2 Καύσιμο Λάδι
Πυκνότητα (lb/ft^3)	60.2	58.7
Χαμηλότερη θερμαντική αξία (Btu/gal)	155,000	120,000
Άνθρακας (% κ.β.)	87.2	87.3
Υδρογόνο (% κ.β.)	10.5	12.6
Θείο (% κ.β.)	0.72	0.62
Στάχτη (% κ.β.)	0.04	< 0.01

Λύση

Βάση: 10^6 Btu λόγω καύσης

Για το Θερμαντικό Λάδι No. 6:

$$\frac{10^6 \text{ Btu}}{1} \left| \frac{1 \text{ gal}}{155,000 \text{ Btu}} \right| \left| \frac{60.2 \text{ lb καυσίμου}}{1 \text{ gal}} \right| \left| \frac{0.0072 \text{ lb S}}{1 \text{ lb καυσίμου}} \right| = 2.80 \text{ lb S}$$

Για το Θερμαντικό Λάδι No. 2:

$$\frac{10^6 \text{ Btu}}{1} \left| \frac{1 \text{ gal}}{120,000 \text{ Btu}} \right| \left| \frac{58.7 \text{ lb καυσίμου}}{1 \text{ gal}} \right| \left| \frac{0.0062 \text{ lb S}}{1 \text{ lb καυσίμου}} \right| = 3.03 \text{ lb S}$$

Θα πρέπει να επιλεγεί το Θερμαντικό Λάδι No. 6, αφού η καύση του θα δώσει λιγότερες εκπομπές SO_2 , αν και έχει μεγαλύτερο ποσοστό κατά βάρος S.

Λεξιλόγιο Νέων Όρων

Αισθητή θερμότητα Η ποσότητα ($\hat{H}_{T,P} - \hat{H}_{ανάφ.}^0$), η οποία αποκλείει οποιαδήποτε αλλαγή φάσης.

Ανώτερη (μικτή) θερμογόνος δύναμη (HHV) Η αρνητική τιμή της θερμότητας καύσης όταν το νερό που παράγεται είναι σε υγρή κατάσταση.

Ενδόθερμη αντίδρασης Μία αντίδραση για την οποία πρέπει να προστεθεί θερμότητα στο σύστημα για να διατηρηθούν οι ισόθερμες συνθήκες.

Εξώθερμη αντίδραση Μία αντίδραση για την οποία πρέπει να αφαιρεθεί θερμότητα από το σύστημα για να διατηρηθούν οι ισόθερμες συνθήκες.

Θερμογόνος δύναμη Η αρνητική πρότυπη ενθαλπία καύσης των καυσίμων όπως ο λιγνίτης ή το πετρέλαιο.

Κατάσταση αναφοράς Για την ενθαλπία είναι εκείνες οι συνθήκες στις οποίες η ενθαλπία είναι μηδέν.

Κατώτερη (καθαρή) θερμογόνος δύναμη (LHV) Η αρνητική τιμή της θερμότητας καύσης όταν το νερό που παράγεται είναι σε μορφή ατμού.

Πρότυπες συνθήκες Για τη θερμότητα της αντίδρασης, 25°C και 1 atm.

Πρότυπη θερμότητα αντίδρασης Η θερμότητα αντίδρασης για συστατικά σε πρότυπες συνθήκες (25°C και 1 atm) όταν στοιχειομετρικές ποσότητες αντιδρώντων αντιδρούν πλήρως δίνοντας προϊόντα στους 25°C και 1 atm.

Πρότυπη θερμότητα καύσης Η μεταβολή της ενθαλπίας για την οξείδωση 1 mole μιας ένωσης στους 25°C και 1 atm. Εξ' ορισμού οι αντίστοιχες τιμές για το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα όταν βρίσκονται στο δεξιό μέρος της εξίσωσης της αντίδρασης είναι μηδέν.

Πρότυπη θερμότητα σχηματισμού Η μεταβολή της ενθαλπίας κατά το σχηματισμό 1 mole μιας ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία στους 25°C και 1 atm.