

## 7. Termodynamika chemických procesov - energetická bilancia

Ak sa zmení stav sústavy pri stálom tlaku počas chemickej reakcie, potom teplo, ktoré treba vymeniť medzi sústavou a okolím, sa rovná zmene entalpie sústavy, čo možno vyjadriť I. termodynamickým zákonom:

$$\Delta H = Q_{(P)} \quad (7.1)$$

Zmenu entalpie sústavy určíme ako súčet dielčích zmien podľa vzťahu

$$dH = ndh = n \left[ \sum_i y_i \dot{c}_{pi} dT + \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dP + (\Delta_r h_T)_A \cdot y_{A_0} dX_A \right] \quad (7.2)$$

kde  $\sum_i y_i \dot{c}_{pi} = \sum_i y_i a_i + \sum_i y_i b_i T + \sum_i y_i c_i T^2 + \sum_i y_i d_i T^3$  (7.3)

$y_{A_0}$  je molový zlomok kľúčovej zložky na vstupe do reaktora,  
 $(\Delta_r h_T)_A$  - reakčná entalpia pri teplote T vzťahovaná na látku A.

Reakčnú entalpiu v štandardnom stave ( $T_0 = 298,15 \text{ K}$ ,  $P_0 = 101,325 \text{ kPa}$ ) možno vypočítať:

a) zo štandardných zlučovacích entalpií reagujúcich látok

$$\Delta_r h_{T_0}^0 = \sum_i \nu_i (\Delta_{z1} h_{T_0}^0)_i \quad (7.4)$$

b) zo spaľovacích tepiel reagujúcich látok

$$\Delta_r h_{T_0}^0 = - \sum_i \nu_i (\Delta_{\text{spal}} h_{T_0}^0)_i \quad (7.5)$$

Závislosť reakčnej entalpie od teploty určíme z Kirchhoffovej rovnice, ktorá v diferenciálnom tvare je

$$\left[ \frac{\partial \Delta_r h_T}{\partial T} \right]_p = \sum_i \nu_i \dot{c}_{pi}^0 = A + B T + C T^2 + D T^3 \quad (7.6)$$

kde  $A = \sum_i \nu_i a_i$   $C = \sum_i \nu_i c_i$   
 $B = \sum_i \nu_i b_i$   $D = \sum_i \nu_i d_i$  (7.7)

a začiatočná podmienka je

$$T = T_0 \quad \Delta_r h_T = \Delta_r h_{T_0}^0 \quad (7.8)$$

Po integrácii rovnice (7.6) je

$$\Delta_r h_T = A \cdot T + \frac{B}{2} T^2 + \frac{C}{3} T^3 + \frac{D}{4} T^4 + I_h \quad (7.9)$$

kde  $I_h$  je integračná konštanta, ktorá sa určí zo začiatkovej podmienky (7.8).

Reakčnú entalpiu pri inej teplote ako  $T_0$  možno vypočítať aj z integrálneho tvaru Kirchhoffovej rovnice

$$\Delta_r h_T = \Delta_r h_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \sum_i \nu_i \cdot c_{p_i} dT \quad (7.10)$$

Ak zmenu entalpie sústavy počítame pomocou rovnice (7.2), reakčnú entalpiu treba dosadiť vzhľadom na kľúčovú zložku A, ktorú určíme z rovnice

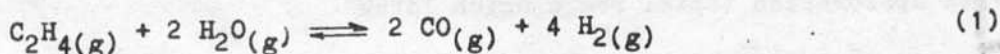
$$(\Delta_r h_T)_A = \frac{1}{(-\nu_A)} \cdot \Delta_r h_T \quad (7.11)$$

Aplikácie uvedených vzťahov pre sústavy s chemickou reakciou sú predmetom nasledujúcich príkladov.

### Príklad 7.1

Vypočítajte reakčnú entalpiu v štandardnom stave pre tieto reakcie:

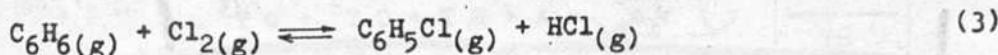
1. Konverzia etylénu s vodnou parou



2. Oxidácia oxidu siričitého



3. Chlorácia benzénu



### Riešenie

Pre dané látky si v tabuľke nájdeme príslušné zlučovacie molové entalpie v štandardnom stave

zložka i	$C_2H_4$	$H_2O(g)$	CO	$SO_2$	$SO_3$	$C_6H_6$	$C_6H_5Cl$	HCl
$(\Delta_{z1} h_{298}^0)_i$ [kJ/mol]	52,32	-242,0	-110,6	-297,0	-395,2	83,0	51,87	-98,36

1. Reakčnú entalpiu vypočítame z rovnice

$$\Delta_r h_{298}^{\circ} = \sum_i \nu_i (\Delta_{z1} h_{298}^{\circ})_i$$

Reakčná entalpia pri konverzii etylénu vodnou parou je

$$\begin{aligned} \Delta_{r(1)} h_{298}^{\circ} &= [(-1) \cdot 52,32 + (-2) \cdot (-242) + 2 \cdot (-110,6) + 4 \cdot 0] \cdot 10^3 \text{ J/mol} = \\ &= 210,48 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Konverzia etylénu vodnou parou je endotermická reakcia. Zo štandardných podmienok na 1 mol zreagovaného etylénu do sústavy treba dodať teplo 210,48 kJ.

2. Reakčná entalpia oxidácie oxidu siričitého

$$\begin{aligned} \Delta_{r(2)} h_{298}^{\circ} &= [(-1) \cdot (-297,0) + (-0,5) \cdot 0 + 1 \cdot (-395,2)] \cdot 10^3 \text{ J/mol} = \\ &= -98,2 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Oxidácia oxidu siričitého je exotermická reakcia. Za štandardných podmienok na 1 mol zreagovaného  $\text{SO}_2$  sa uvoľní teplo 98,2 kJ, čo sa v priemyselnom reaktore využíva napr. na výrobu vodnej pary.

3. Reakčná entalpia chlorácie benzénu

$$\begin{aligned} \Delta_{r(3)} h_{298}^{\circ} &= [(-1) \cdot 83,0 + (-1) \cdot 0 + 1,51,87 + 1 \cdot (-92,36)] \cdot 10^3 \text{ J/mol} = \\ &= -123,49 \cdot 10^3 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

Chlorácia benzénu je silne exotermická reakcia. Na 1 mol zreagovaného benzénu pri štandardných podmienkach sa uvoľní 123,49 kJ tepla.

### Príklad 7.2

Zo štandardných zlučovacích entalpií plynných látok ( $T_0 = 298,15 \text{ K}$ ,  $P_0 = 101,325 \text{ kPa}$ ): etylalkoholu ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), kyseliny octovej ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), octanu etylnatého ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ), oxidu uhličitého ( $\text{CO}_2$ ) a vody ( $\text{H}_2\text{O}$ ) vypočítajte:

1. zlučovacie entalpie  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  v kvapalnom stave pri  $T_0 = 198,15 \text{ K}$  a  $P_0 = 101,325 \text{ kPa}$ ;
2. spaľovacie teplá  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  v kvapalnom stave pri  $T_0 = 298,15 \text{ K}$  a  $P_0 = 101,325 \text{ kPa}$ ;
3. reakčnú entalpiu esterifikácie kyseliny octovej etylalkoholom  

$$\text{CH}_3\text{COOH}(l) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(l) + \text{H}_2\text{O}(l)$$

Riešenie

1. Rozdiel zlučovacej entalpie plynnej a kvapalnej zložky je výparné teplo danej zložky, teda

$$\Delta_{\text{výp}} h_{T_0} = \Delta_r h_{T_0}^{\circ}(\text{g}) - \Delta_r h_{T_0}^{\circ}(\text{l}) \quad (\text{a})$$

V tabuľkách sú publikované výparné teplá látok pri normálnej teplote varu danej látky, t.j. pri  $P_0 = 101,325 \text{ kPa}$  a  $T_{\text{nv}}$ . Prepočet výparného tepla na inú teplotu možno urobiť pomocou rovnice

$$-\Delta_{\text{výp}} h_{T_0} = \Delta_{\text{výp}} h_{T_{\text{nv}}} \cdot \left( \frac{1 - T_{r_0}}{1 - T_{r,\text{nv}}} \right)^{0,38}$$

V tab. 7.1 sú zapísané látkové konštanty príslušných zložiek.

Tabuľka 7.1

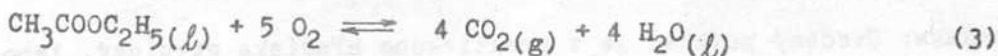
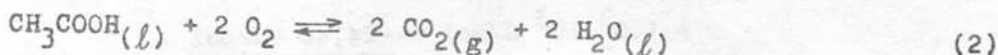
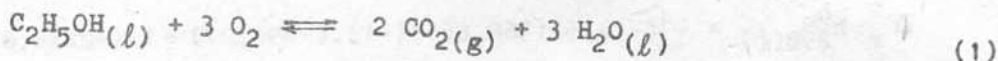
Zložka i (g)	$(\Delta_{z1} h_{298}^{\circ})_i$ [kJ/mol]	$T_{\text{nv}}$ [K]	$T_k$ [K]	$\Delta_{\text{výp}} h_{T_{\text{nv}}}$ [kJ/mol]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-234,96	351,48	516,2	38,770
CH <sub>3</sub> COOH	-435,13	391,05	594,4	23,697
CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-443,21	350,25	523,2	32,238
H <sub>2</sub> O	-242,0	373,15	647,3	40,683
CO <sub>2</sub>	-393,77			

Vypočítané hodnoty výparného tepla a zlučovacej entalpie zložiek podľa vzťahu (a) a (b) sú zapísané v tab. 7.2.

Tabuľka 7.2

Zložka i (l)	$T_{r_0}$	$T_{r,\text{nv}}$	$\Delta_{\text{výp}} h_{298}^{\circ}$ [kJ/mol]	$\Delta_{z1} h_{298}^{\circ}$ [kJ/mol]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,57759	0,68084	43,522	-278,48
CH <sub>3</sub> COOH	0,50160	0,65789	27,339	-462,47
CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,56986	0,66944	35,631	-478,84
H <sub>2</sub> O	0,46061	0,57647	44,598	-286,60

2. Spaľovacie teplá daných látok určíme pre nasledujúce chemické reakcie:



Spaľovacie teplo určíme z rovnice

$$\Delta_r(j) h_{298}^{\circ} = (\Delta_{\text{spaľ}} h_{298}^{\circ})_i = \sum_i \nu_{i,j} (\Delta_{z1} h_{298}^{\circ})_{i,j} \quad (c)$$

Spaľovacie teplo etylalkoholu v kvapalnom stave

$$(\Delta_{\text{spaľ}} h_{298}^{\circ})_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)} = \Delta_{r(1)} h_{298}^{\circ} = [(-1) \cdot (-278,48) + 2 \cdot (-393,77) + 3 \cdot (-286,6)] \cdot 10^3 \text{ J/mol} = \underline{\underline{-1368,86 \text{ kJ/mol}}}$$

Spaľovacie teplo kyseliny octovej v kvapalnom stave:

$$(\Delta_{\text{spaľ}} h_{298}^{\circ})_{\text{CH}_3\text{COOH}(l)} = \Delta_{r(2)} h_{298}^{\circ} = [(-1) \cdot (-462,47) + 2 \cdot (-393,77) + 2 \cdot (-286,6)] \cdot 10^3 \text{ J/mol} = \underline{\underline{-898,27 \text{ kJ/mol}}}$$

Spaľovacie teplo octanu etylnatého v kvapalnom stave

$$(\Delta_{\text{spaľ}} h_{298}^{\circ})_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(l)} = \Delta_{r(3)} h_{298}^{\circ} = [(-1) \cdot (-478,84) + 4 \cdot (-393,77) + 4 \cdot (-286,6)] \cdot 10^3 \text{ J/mol} = \underline{\underline{-2242,65 \text{ kJ/mol}}}$$

3. Reakčnú entalpie esterifikácie kyseliny octovej etylalkoholom vypočítame zo vzťahov:

$$a) \quad \Delta_r h_{298}^{\circ} = \sum_i \nu_i (\Delta_{z1} h_{298}^{\circ})_i \quad (d)$$

$$b) \quad \Delta_r h_{298}^{\circ} = -\sum_i \nu_i (\Delta_{\text{spaľ}} h_{298}^{\circ})_i \quad (e)$$

Reakčná entalpie vypočítaná zo zlučovacích entalpií je

$$\Delta_r h_{298}^{\circ}(l) = [(-1) \cdot (-278,48) + (-1) \cdot (-462,47) + 1 \cdot (-478,84) + 1 \cdot (-286,6)] \cdot 10^3 \text{ J/mol} = \underline{\underline{-24,49 \text{ kJ/mol}}}$$

Reakčná entalpia vypočítaná zo spaľovacích tepliel je

$$\Delta_r h_{298}^{\circ}(l) = -[(-1) \cdot (-1368,86) + (-1) \cdot (-898,27) + 1 \cdot (-2242,65) + 1 \cdot 0] \cdot 10^3 \text{ J/mol} = \underline{\underline{-24,48 \text{ kJ/mol}}}$$

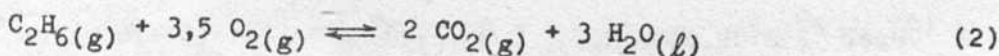
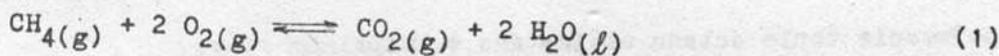
Poznámka: Uvedený príklad je z praktického hľadiska atypický, lebo experimentálne (kalorimetrické merania v reaktore pri stálom objeme) sa určuje spaľovacie teplo, z ktorého sa výpočtom určí zlučovacia entalpia. Kalorimetrické meranie sa uskutočňuje v prebytku  $O_2$ , aby došlo k úplnej reakcii východiskovej látky pri vzniku oxidu uhličitého a kvapalnej vody.

### Príklad 7.3

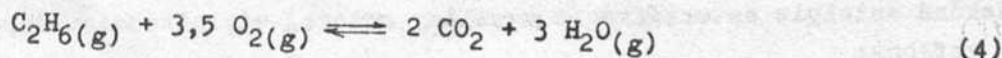
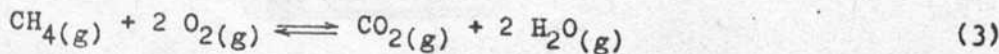
Vypočítajte hornú a dolnú výhrevnosť zmesi uhľovodíkov 40 mol. % metánu ( $CH_4$ ) a 60 mol. % etánu pri štandardných podmienkach.

### Riešenie

Horná výhrevnosť uhľovodíkov sa určuje zo spaľovacích tepliel daných látok, t.j. z reakčných entalpií pri reakcii uhľovodíka s kyslíkom za vzniku oxidu uhličitého a vody, ktorá vykondenzuje:



Dolná výhrevnosť uhľovodíkov sa určuje z reakčných entalpií daných reakcií pri oxidácii uhľovodíkov za vzniku oxidu uhličitého a vody v plynnom stave:



Spaľovacie teplá (v danom prípade i reakčné teplá daných reakcií (1) až (4)) pre metán a etán vypočítame zo známych zlučovacích entalpií (alebo ich vyhľadáme v tabuľkách):

$$(\Delta_{\text{spal}} h_{298}^{\circ})_{CH_4} \equiv \Delta_r(1) h_{298}^{\circ} = \sum_i \nu_i (\Delta_{z1} h_{298}^{\circ})_i, (1)$$

$$(\Delta_{\text{spal}} h_{298}^{\circ})_{C_2H_6} \equiv \Delta_r(2) h_{298}^{\circ} = \sum_i \nu_i (\Delta_{z1} h_{298}^{\circ})_i, (2)$$

Hodnoty zlučovacích entalpií reakčných zložiek sú v tab. 7.3.

Zložka i	$\Delta_{zl} h_{298,i}^0(g)$ [kJ/mol]	$\Delta_{zl} h_{298,i}^0(l)$ [kJ/mol]
CH <sub>4</sub>	-74,8	-
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-84,72	-
CO <sub>2</sub>	-393,8	-
H <sub>2</sub> O	-242,0	-286,0
O <sub>2</sub>	-	-

Vyčíslenie:

Spaľovacie teplo metánu: podľa reakcie (1) a (3)

$$1. (\Delta_{\text{spaľ}} h_{298}^0)_{\text{CH}_4} = (-1) \cdot (-74,8 \cdot 10^3) + (-2) \cdot 0 + 1 \cdot (-393,8 \cdot 10^3) + 2 \cdot (-286,0 \cdot 10^3) = -891 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$$

Spaľovacie teplota etánu podľa reakcie (2) a (4)

$$2. (\Delta_{\text{spaľ}} h_{298}^0)_{\text{C}_2\text{H}_6} = (-1) \cdot (-84,72) + (-3,5 \cdot 0) + 2 \cdot (-393,8 \cdot 10^3) + 3 \cdot (-286,0 \cdot 10^3) = -1560,88 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$$

Podľa literatúry [1]  $(\Delta_{\text{spaľ}} h_{298}^0)_{\text{CH}_4} = -890,95 \text{ kJ/mol}$

$$3. (\Delta_{\text{spaľ}} h_{298}^0)_{\text{CH}_4} = (-1) \cdot (-74,8 \cdot 10^3) + 1 \cdot (-393,8 \cdot 10^3) + 2 \cdot (-142,0) = -803,0 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$$

$$4. (\Delta_{\text{spaľ}} h_{298}^0)_{\text{C}_2\text{H}_6} = (-1) \cdot (-84,72 \cdot 10^3) + (-84,72 \cdot 10^3) + (-3,5 \cdot 0) + 2 \cdot (-393,8 \cdot 10^3) + 3 \cdot (-242,0 \cdot 10^3) = -1428,88 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$$

Výhrevnosť daného paliva potom je

$$\Delta h = (\Delta_{\text{spaľ}} h_{298}^0)_{\text{CH}_4} \cdot y_{\text{CH}_4} + (\Delta_{\text{spaľ}} h_{298}^0)_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot y_{\text{C}_2\text{H}_6}$$

Horná výhrevnosť:

$$\Delta h_H = (-891 \cdot 10^3) \cdot 0,4 + (-1560,88 \cdot 10^3) \cdot 0,6 = -1292,93 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$$

Dolná výhrevnosť:

$$\Delta h_D = (-803,0 \cdot 10^3) \cdot 0,4 + (-1428,88 \cdot 10^3) \cdot 0,6 = -1178,53 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$$

Prepočet hornej a dolnej výhrevnosti na jednotky J/kg (kg paliva)

Stredná molová hmotnosť paliva je

$$\bar{M} = \sum M_i y_i = 0,4 \cdot 16,043 + 0,6 \cdot 30,07 = 24,459 \text{ kg/kmol}$$

Horná výhrevnosť:

$$\Delta h'_H = - \frac{1292,93 \cdot 10^3 \text{ J}}{24,459 \cdot 10^{-3} \text{ kg}} = -52860,7 \text{ kJ/kg}$$

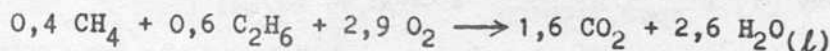
Dolná výhrevnosť:

$$\Delta h'_D = - \frac{1178,53 \cdot 10^3 \text{ J}}{24,459 \cdot 10^{-3} \text{ kg}} = -48183,9 \text{ kJ/kg}$$

Kontrola výpočtu:

Na kontrolu výpočtu použijeme poznatok z Hessovho zákona, podľa ktorého reakčná entalpia ktorejkoľvek chemickej reakcie závisí iba od začiatočného a konečného stavu reagujúcich látok a nezávisí od prechodných stavov, t.j. od cesty, po ktorej sa dej uskutočňoval (vlastnosť vyplýva zo stavovej funkcie).

Stechiometrickú rovnicu (1) vynásobíme molovým zlomkom  $y_{\text{CH}_4}$  a rovnicu (2) molovým zlomkom  $y_{\text{C}_2\text{H}_6}$  a spočítame ich.



$$\Delta_{h_H} = (-0,4) \cdot (-74,8 \cdot 10^3) + (-0,6) \cdot (-84,72 \cdot 10^3) + 1,6 \cdot (-393,8 \cdot 10^3) + 2,6 \cdot (-286,0 \cdot 10^3) \text{ J/mol} = -1292,93 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_{h_D} = (-0,4) \cdot (-74,8 \cdot 10^3) + (-0,6) \cdot (-84,72 \cdot 10^3) + 1,6 \cdot (-393,8 \cdot 10^3) + 2,6 \cdot (-242,0 \cdot 10^3) \text{ J/mol} = -1178,53 \text{ kJ/mol}$$

Výsledky sú rovnaké ako v predchádzajúcom prípade, teda výpočet je správny.

#### Príklad 7.4

Acetylén ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) sa vyrába z metánu ( $\text{CH}_4$ ) podľa nasledujúcej reakcie (všetky zložky sú v plynnej fáze)



Vypočítajte:

1. Reakčnú entalpiu v štandardnom stave.
2. Vyjadrite závislosť reakčnej entalpie od teploty.
3. Vypočítajte reakčnú entalpiu pri  $900^\circ\text{C}$ .



Riešenie

Potrebné údaje  $(\Delta_{z1} h_{298}^{\circ})_i$  a  $c_{p_i}$  pre reakčné zložky sú zapísané v tab. 7.4.

Tabuľka 7.4

Zložka $i$	$\Delta_{z1} h_{298}^{\circ}$ [J/kmol]	$c_{p_i} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3$ [J/mol.K]			
		$a_i$	$b_i$	$c_i$	$d_i$
CH <sub>4</sub>	-74,8	19,25	$5,213 \cdot 10^{-2}$	$1,197 \cdot 10^{-5}$	$-1,132 \cdot 10^{-8}$
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	226,9	26,82	$7,578 \cdot 10^{-2}$	$-5,01 \cdot 10^{-3}$	$1,421 \cdot 10^{-8}$
H <sub>2</sub>	-	27,143	$9,274 \cdot 10^{-3}$	$-1,381 \cdot 10^{-5}$	$7,675 \cdot 10^{-9}$

1. Reakčnú entalpiu v štandardnom stave vypočítame zo vzťahu (7.4) podľa Hessovho zákona:

$$\Delta_r h_{298}^{\circ} = \sum_i \nu_i (\Delta_{z1} h_{298}^{\circ})_i \quad (2)$$

$$= (-2) \cdot (-74,8 \cdot 10^3) + 1 \cdot 226,9 \cdot 10^3 + 3 \cdot 0 = 376,5 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$$

$$\underline{\underline{\Delta_r h_{298}^{\circ} = 376,5 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}}$$

Reakčná entalpia v štandardnom stave vyjadrená vzhľadom na kľúčovú zložku A je

$$(\Delta_r h_{298}^{\circ})_A = \frac{1}{(-\nu)_A} \cdot \Delta_r h_{298}^{\circ} = \frac{1}{2} \cdot 376,5 \cdot 10^3 = 188,25 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$$

Daná reakcia je endotermická, t.j. na každý mol zreagovaného metánu do sústavy treba pri štandardných podmienkach dodať 188,25 kJ tepla.

2. Závislosť reakčnej entalpie od teploty určíme riešením Kirchhoffovej rovnice

$$\left[ \frac{\partial \Delta_r h_T}{\partial T} \right]_T = \sum_i \nu_i \cdot c_{p_i} \quad (3)$$

pre začiatočnú podmienku:  $T = T_0 = 298,15 \text{ K}$      $\Delta_r h_T = \Delta_r h_{298}^{\circ}$

Dosadíme do diferenciálnej rovnice (3) za  $c_{p_i}$  a separujeme premenné

$$\int d(\Delta_r h_T) = \int \sum_i \nu_i (a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3) dT + I_h \quad (4)$$

případne po zavedení nových konštánt:

$$A = \sum_i \nu_i \cdot a_i; \quad B = \sum_i \nu_i \cdot b_i; \quad C = \sum_i \nu_i \cdot c_i; \quad D = \sum_i \nu_i \cdot d_i$$

Riešenie má tvar funkcie

$$\Delta_r h_T = A \cdot T + \frac{B}{2} T^2 + \frac{C}{3} T^3 + \frac{D}{4} T^4 + I_h \quad (5)$$

Vyčíslenie:  $A = (-2) \cdot 19,25 + 1,26,82 + 3,27,147 = 69,761$

$$B = (-2) \cdot 5,213 \cdot 10^{-2} + 7,578 \cdot 10^{-2} + 3,9,274 \cdot 10^{-3} = -0,067 \cdot 10^{-2}$$

$$C = (-2) \cdot 1,197 \cdot 10^{-6} - 5,01 \cdot 10^{-5} + 3,(-1,381 \cdot 10^{-5}) = \\ = -11,547 \cdot 10^{-5}$$

$$D = (-2) \cdot (-1,132 \cdot 10^{-8}) + 1,421 \cdot 10^{-8} + 3,7,675 \cdot 10^{-9} = 5,98 \cdot 10^{-8}$$

Integračnú konštantu  $I_h$  určíme zo začiatkovej podmienky

$$I_h = \Delta_r h_{298}^0 - \left( A \cdot T_0 + \frac{B}{2} T_0^2 + \frac{C}{3} T_0^3 + \frac{D}{4} T_0^4 \right) = \\ = 376,5 \cdot 10^3 - \left( 69,761 \cdot 298,15 - \frac{0,067 \cdot 10^{-2}}{2} \cdot 298^2 - \right. \\ \left. - \frac{11,547 \cdot 10^{-5}}{3} \cdot 298^3 + 5,98 \cdot 10^{-8} \cdot 298^4 \right) \text{ J/mol} =$$

$$\underline{\underline{I_h = 356,76 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}}$$

Reakčná entalpia v závislosti od teploty je daná potom rovnicou

$$\Delta_r h_T = 356,76 \cdot 10^3 + 69,761 \cdot T - \frac{0,067 \cdot 10^{-2}}{2} T^2 - \frac{11,547 \cdot 10^{-5}}{3} T^3 + \\ + 5,98 \cdot 10^{-8} T^4$$

3. Reakčná entalpia pri 900 °C, t.j. pri 1173,15 K, bude

$$\Delta_r h_{1173,15} = 356760 + 69,261 \cdot 1173,15 - \frac{0,067 \cdot 10^{-2}}{2} \cdot 1173,15^2 - \\ - \frac{11,547 \cdot 10^{-5}}{3} \cdot 1173,15^3 + 5,98 \cdot 10^{-8} \cdot 1173,15^4 \text{ J/mol}$$

$$\underline{\underline{\Delta_r h_{1173,15} = 404,301 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}}$$

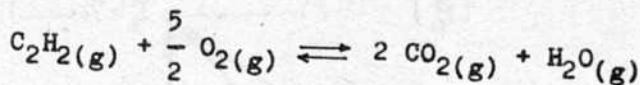
### Príklad 7.5

Vypočítajte maximálnu teplotu plameňa pri spaľovaní acetylénu so vzduchom. Vzduch do sústavy vstupuje v 100 % prebytku oproti stechiometrickej spotrebe kyslíka. Teplota vstupujúceho acetylénu je 25 °C a teplota vzduchu je 0 °C. Pri výpočte uvažujte so 100 % konverziou acetylénu, pričom

- a) reakcia sa uskutoční za adiabatických podmienok,  
 b) 30 % uvoľneného tepla reakciou sa sálaním odvedie do okolia.

Riešenie

Oxidáciu acetylénu možno opísať stechiometrickou rovnicou



Látková bilancia oxidácie acetylénu

Za základ výpočtu si zvolíme 1 mol vstupujúceho acetylénu. Látková bilancia danej reakcie je zapísaná v bilančnej tabuľke.

Tabuľka 7.5

$$\begin{array}{c} \textcircled{1} n_{A1}, T_1 \\ \textcircled{2} n_2, T_2 \end{array} \rightarrow \boxed{\text{C}_2\text{H}_2 + \frac{5}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})} \rightarrow \begin{array}{c} \textcircled{3} n_3, T_3 = ? \\ \text{[mol]} \end{array}$$

Zložka i		VSTUP		TVORBA	VÝSTUP	
		$n_{i1}$	$n_{i2}$	$n_{i(T)}$	$n_{i3}$	$y_{i3}$
$\text{C}_2\text{H}_2$	A	1	-	-1	0	-
$\text{O}_2$	B	-	5	-2,5	2,5	0,1028
$\text{N}_2$	I	-	18,81	-	18,81	0,7738
$\text{CO}_2$	R	-	-	2	2	0,0823
$\text{H}_2\text{O}$	S	-	-	1	1	0,0411
$\Sigma$		1	23,81	-0,5	24,31	1,0000

Energetická bilancia

- a) Reakcia sa uskutočňuje pri stálom tlaku adiabaticky, t.j.  $Q = 0$ . Podľa 1. zákona termodynamiky je potom zmena entalpie sústavy rovná nule

$$\Delta H = 0$$

(a)

Pred výpočtom zmeny entalpie je výhodné nakresliť si schému zmeny stavu sústavy. Na obr. 7.1 je vyznačená zvolená (hypotetická) cesta, po ktorej sa zmení stav sústavy z východiskového do konečného.

Zmena entalpie sa rovná súčtu čiastkových zmien

$$\Delta H = n_2 \Delta h_1 + n_{A1} \Delta h_2 + n_3 \Delta h_3 = 0$$

(b)

$$\Delta H_2 = n_{A1} (\Delta_r h_{298}^0)_A y_{A1} \int_0^{x_{A1}} dx_A = n_{A1} \cdot (\Delta_r h_{298}^0)_A y_{A1} \cdot x_{A1} \quad (f)$$

3. Tretia zmena entalpie je pri ohreve spalín (pri stálom zložení a tlaku) z teploty 298,15 K na neznámu teplotu  $T_3$

$$\Delta H_3 = n_3 \int_{T_0}^{T_3} (\sum_i y_{i3} c_{p_i}^0) dT = n_3 \left[ \alpha_3 (T_3 - T_0) + \frac{\beta_3}{2} (T_3^2 - T_0^2) + \frac{\gamma_3}{3} (T_3^3 - T_0^3) + \frac{\delta_3}{4} (T_3^4 - T_0^4) \right]$$

kde konštanty  $\alpha_3$ ,  $\beta_3$ ,  $\gamma_3$  a  $\delta_3$  vypočítame pomocou rovníc (e).

Hľadanú teplotu  $T_3$  určíme z rovnice (b) po dosadení za jednotlivé čiastkové zmeny entalpie. V prípade, že molové tepelné kapacity jednotlivých látok sa dajú vyjadriť lineárnou funkciou, potom úlohu možno riešiť analyticky (rovnica (b) je kvadratická rovnica). Ak použijeme molové tepelné kapacity vo forme polynómu vyššieho poriadku, potom hľadanú teplotu získame ako koreň funkcie vyššieho ako 2. poriadku.

Výčíslenie:

Termodynamické konštanty zúčastnených látok si vyhľadáme v tab. 7.6.

Tabuľka 7.6

Zložka i (g)	$\Delta_{z1} h_{298,i}^0$ [kJ/mol]	$c_{p_i} = a_i + b_i T^2 + c_i T^3 + d_i T^4$ J/(mol.K)			
		$a_i$	$b_i$	$c_i$	$d_i$
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	226,9	26,82	$7,578 \cdot 10^{-2}$	$-5,01 \cdot 10^{-5}$	$1,412 \cdot 10^{-8}$
O <sub>2</sub>	-	28,106	$-3,68 \cdot 10^{-6}$	$17,46 \cdot 10^{-6}$	$-10,65 \cdot 10^{-9}$
N <sub>2</sub>	-	31,15	$-1,357 \cdot 10^{-2}$	$26,796 \cdot 10^{-6}$	$-11,681 \cdot 10^{-9}$
CO <sub>2</sub>	-393,8	19,795	$7,344 \cdot 10^{-2}$	$-5,602 \cdot 10^{-5}$	$1,715 \cdot 10^{-8}$
H <sub>2</sub> O	-242,0	32,243	$19,238 \cdot 10^{-4}$	$10,555 \cdot 10^{-6}$	$-3,596 \cdot 10^{-9}$

Výpočet  $\Delta H_1$ : Výpočet konštánt

$$\alpha_2 = 0,21 \cdot 28,106 + 0,79 \cdot 31,15 = 30,51$$

$$\beta_2 = 0,21 \cdot (-3,68 \cdot 10^{-6}) + 0,79 \cdot (-1,357 \cdot 10^{-2}) = -1,0721 \cdot 10^{-2}$$

$$\gamma_2 = 0,21 \cdot 17,46 \cdot 10^{-6} + 0,79 \cdot 26,796 \cdot 10^{-6} = 2,4835 \cdot 10^{-5}$$

$$\delta_2 = 0,21 \cdot (-10,65 \cdot 10^{-9}) + 0,79 \cdot (-11,681 \cdot 10^{-9}) = -1,1464 \cdot 10^{-9}$$

$$\Delta H_1 = 23,81 \left[ 30,51 (298,15 - 273,15) - \frac{1,0721 \cdot 10^{-2}}{2} (298,15^2 - 273,15^2) + \frac{2,4835 \cdot 10^{-5}}{3} (298,15^3 - 273,15^3) - \frac{1,1464 \cdot 10^{-9}}{4} (298,15^4 - 273,15^4) \right] \text{ J}$$

$$\underline{\underline{\Delta H_1 = 17,506 \text{ kJ}}}$$

Výpočet  $\Delta H_2$ :

$$(\Delta_r h_{298}^0)_A = \frac{\sum \nu_i}{(-\nu)_A} \cdot (\Delta_{z1} h_{298}^0)_i = \frac{1}{1} \left[ (-1) \cdot 226,9 + -\frac{5}{2} \cdot 0 + 2(-393,8) + 1 \cdot (-242,0) \right] \text{ J/mol}$$

$$(\Delta_r h_{298}^0)_A = -1256,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_2 = 1 \cdot (-1256,5 \cdot 10^3) \cdot 1 \cdot 1 \cdot \text{ J} = \underline{\underline{-1256,6 \text{ kJ}}}$$

Výpočet  $\Delta H_3$ :

$$\alpha_3 = 0,1028 \cdot 28,106 + 0,7738 \cdot 31,15 + 0,0823 \cdot 19,795 + 0,0411 \cdot 32,243 = 29,95$$

$$\beta_3 = 0,1028 \cdot (-3,68 \cdot 10^{-6}) + 0,7738 \cdot (-1,357 \cdot 10^{-2}) + 0,0823 \cdot 7,344 \cdot 10^{-2} + 0,0411 \cdot 19,238 \cdot 10^{-4} = -4,3777 \cdot 10^{-3}$$

$$\gamma_3 = 0,1028 \cdot 17,46 \cdot 10^{-6} + 0,7738 \cdot 26,796 \cdot 10^{-6} + 0,0823 \cdot (-5,602 \cdot 10^{-5}) + 0,0411 \cdot 10,555 \cdot 10^{-6} = 1,8353 \cdot 10^{-5}$$

$$\delta_3 = 0,1028 \cdot (-10,65 \cdot 10^{-9}) + 0,7738 \cdot (-11,681 \cdot 10^{-9}) + 0,0823 \cdot 1,715 \cdot 10^{-8} + 0,0411 \cdot (-3,596 \cdot 10^{-9}) = -8,8699 \cdot 10^{-9}$$

$$\Delta H_3 = 24,31 \left[ 29,95 (T_3 - 298,15) - \frac{4,3777 \cdot 10^{-3}}{2} (T_3^2 - 298,15^2) + \frac{1,8353 \cdot 10^{-5}}{3} (T_3^3 - 298,15^3) - \frac{8,8699 \cdot 10^{-9}}{4} (T_3^4 - 298,15^4) \right] \text{ J}$$

$$\Delta H_3 = 24,31 \left[ 29,95 T_3 - \frac{4,3777 \cdot 10^{-3}}{2} T_3^2 + \frac{1,8353 \cdot 10^{-5}}{3} T_3^3 - \frac{8,8699 \cdot 10^{-9}}{4} T_3^4 - 8879,64 \right]$$

Neznámu teplotu  $T_3$  vypočítame z rovnice (b) po dosadení číselných hodnôt čiastkových zmien entalpie

$$\Delta H = 17,506 \cdot 10^3 - 1256,6 \cdot 10^3 + 24,31 (29,95 T_3 - 2,1889 \cdot 10^{-3} T_3^2 + 6,1177 \cdot 10^{-6} T_3^3 - 2,2175 \cdot 10^{-9} T_3^4 - 8879,64) = 0$$

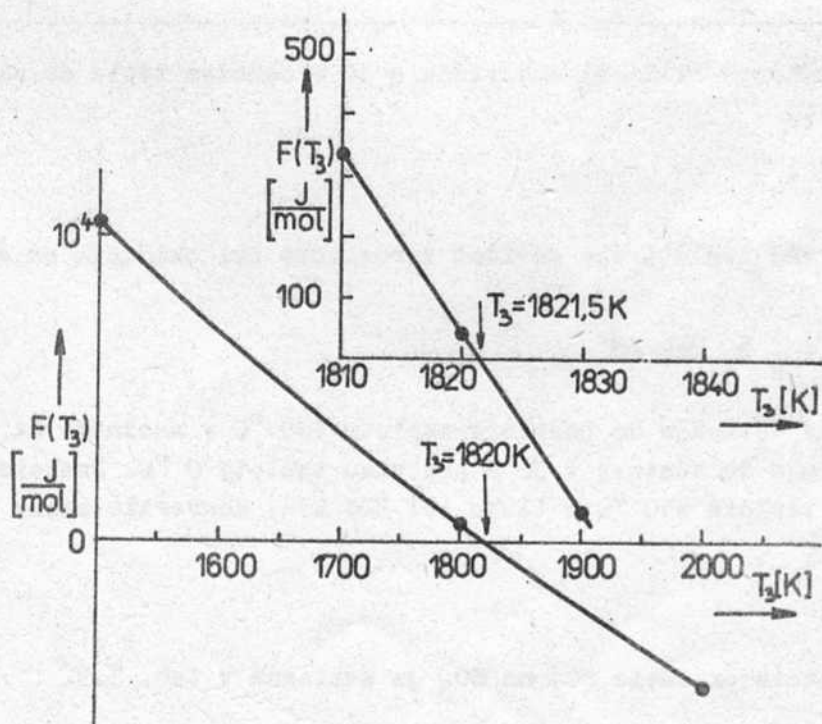
Úpravou rovnice dostaneme vzťah, ktorý je funkciou neznámej teploty  $T_3$

$$F(T_3) = 2,2175 \cdot 10^{-9} T_3^4 - 6,1177 \cdot 10^{-6} T_3^3 + 2,1889 \cdot 10^{-3} T_3^2 - 29,95 T_3 + 59850,19 = 0$$

V tab. 7.7 sú zapísané vypočítané hodnoty funkcie  $F(T_3)$  pre rôzne hodnoty  $T_3$  a v grafe na obr. 7.2 je nakreslená závislosť  $F(T_3)$  od teploty  $T_3$ . Hľadaný koreň funkcie, t.j. maximálna teplota plameňa, je  $T_3 = 1821,5$  K.

Tabuľka 7.7

$T_3$ [K]	1500	2000	1800	1840	1830	1820	1810	1821,5
$F(T_3)$ [J/mol]	10428,12	-4756,76	631,3	-540,63	-251,5	40,2	334,5	-3,7



Obr. 7.2

- b) Teplota plameňa pri spaľovaní acetylénu, pričom 30 % uvoľneného tepla reakciou sa odvedie zo sústavy sálaním do okolia. Zmena entalpie  $\Delta H_1$  je rovnaká ako v prípade a). Zmena entalpie  $\Delta H_2$  sa zníži v dôsledku odvodu tepla do okolia, t.j.

$$\Delta H_2 = \left[ n_{A1} \cdot (\Delta_r h_{298}^0)_A \cdot y_{A1} \cdot X_{A1} \right] \cdot 0,7$$

$$\Delta H_2 = -879,62 \text{ kJ}$$

Konštanty pre  $\Delta H_3$  zostanú nezmenené. Hodnoty zmeny entalpie však bude nižšie vzhľadom na to, že teplota plameňa  $T_3$  bude nižšia ako v predchádzajúcom prípade.

Neznámu teplotu  $T_3$  vypočítame opäť z rovnice (b) po dosadení za jednotlivé čiastkové zmeny entalpií

$$F(T_3) = 2,2175 \cdot 10^{-9} \cdot T_3^4 - 6,1177 \cdot 10^{-6} \cdot T_3^3 + 2,1889 \cdot 10^{-3} T_3^2 - 29,95 T_3 + 44340,04 = 0$$

Obdobným spôsobom ako v prípade a) určíme teplotu  $T_3$ .

Tabuľka 7.8

$T_3$ [K]	1500	1000	1350	1360	1356	1355,8	1355,9
$F(T_3)$ [J/mol]	-5081	12678,74	210	-146	-3,5	3,61	0,052

Teplota plameňa po oxidácii acetylénu s 30 % odvodom tepla do okolia je  $T_3 = 1355,9 \text{ K}$ .

### Príklad 7.6

Vypočítajte aké teplo treba odviešť z reaktora pri oxidácii oxidu siričitého



Oxid siričitý vstupuje do reaktora teploty  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  v množstve  $64,063 \text{ kg/min}$ . Vzduch vstupuje do sústavy v 30 % prebytku teploty  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Reakcia sa uskutočňuje pri teplote  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  a tlaku  $101,325 \text{ kPa}$ . Konverzia oxidu siričitého je 80 %.

### Riešenie

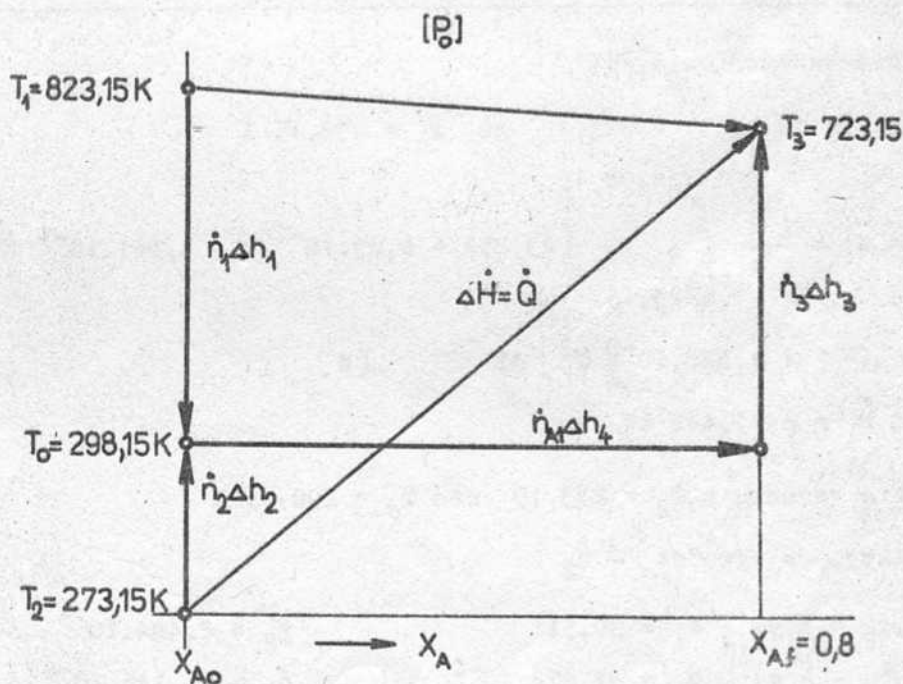
Látková bilancia oxidácie  $\text{SO}_2$  na  $\text{SO}_3$  je zapísaná v tab. 7.9.

Energetická bilancia sústavy: Reakcia sa uskutoční pri teplote  $773,15 \text{ K}$  a stálom tlaku  $101,325 \text{ kPa}$ . Zmena entalpie sústavy sa rovná vymenenému teplu medzi reaktorom a okolím

$$\Delta \dot{H} = \dot{Q} \quad (\text{a})$$

Na obr. 7.3 je vyznačená zvolená cesta zmeny stavu sústavy z východiskového do konečného.

Zložka		VSTUP		TVORBA	VÝSTUP	
i (g)		$\dot{n}_{i1}$	$\dot{n}_{i2}$	$\dot{n}_i(T)$	$\dot{n}_{i3}$	$y_{i3}$
SO <sub>2</sub>	A	1	-	-0,8	0,2	0,0541
O <sub>2</sub>	B	-	0,650	-0,4	0,25	0,0677
N <sub>2</sub>	I	-	2,445	-	2,445	0,6617
SO <sub>3</sub>	R	-	-	0,8	0,8	0,2165
		1	3,095	-0,4	3,695	1,0000



Obr. 7.3

Zmena entalpie sústavy sa rovná súčtu čiastkových zmien

$$\Delta \dot{H} = \dot{Q} = \dot{n}_1 \Delta h_1 + \dot{n}_2 \Delta h_2 + \dot{n}_3 \Delta h_3 + \dot{n}_{A1} \Delta h_4 \quad (b)$$

pričom

$$\Delta h_1 = \int_{T_1}^{T_0} c_{pA} dT ; \quad \Delta h_2 = \int_{T_2}^{T_0} \sum_i y_{i2} c_{p_i} dT$$



$$\Delta h_3 = \int_{T_0}^{T_3} \sum_i y_{i,3} c_{p_i} dT \quad \text{a} \quad \Delta h_4 = (\Delta_r h_T)_A \cdot y_{A_0} X_{A_T}$$

Výčíslenie:

Termodynamické konštanty zúčastnených látok si vyhľadáme v tabuľke. Súhrnne sú zapísané v tab. 7.9.

Tabuľka 7.9

Zložka i	$\Delta_{z1} h_{298,i}^0$ [kJ/mol]	$c_{p_i} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3$ [J/(mol.K)]			
		$a_i$	$b_i$	$c_i$	$d_i$
SO <sub>2</sub>	-297,05	23,852	$6,69 \cdot 10^{-2}$	$-4,961 \cdot 10^{-5}$	$1,328 \cdot 10^{-8}$
O <sub>2</sub>	0,0	28,106	$-3,68 \cdot 10^{-6}$	$17,46 \cdot 10^{-6}$	$-1,065 \cdot 10^{-8}$
N <sub>2</sub>	0,0	31,15	$-1,357 \cdot 10^{-2}$	$26,796 \cdot 10^{-6}$	$-1,1681 \cdot 10^{-8}$
SO <sub>3</sub>	-395,53	16,37	$1,459 \cdot 10^{-1}$	$-1,120 \cdot 10^{-4}$	$3,242 \cdot 10^{-8}$

Výpočet čiastkových entalpií:

1. Ochladenie SO<sub>2</sub> z  $T_1 = 823,15$  na  $T_0 = 298,15$  K

$$\Delta \dot{H}_1 = \frac{10^3}{60} \int_{T_1=823,15}^{T_c=298,15} [23,852 + 6,69 \cdot 10^{-2} T - 4,961 \cdot 10^{-5} T^2 + 1,328 \cdot 10^{-8} T^3] dT \quad [W]$$

$$\Delta \dot{H}_1 = -415,446 \text{ kW}$$

2. Ohriatie vzduchu z  $T_2 = 273,15$  na  $T_0 = 298,15$  K

Konštanty pre výpočet  $\Delta \dot{H}_2$

$$\alpha_2 = \sum_i y_{i,2} a_i = 30,51 \quad \beta_2 = 2,484 \cdot 10^{-5}$$

$$\beta_2 = \sum_i y_{i,2} b_i = -1,072 \cdot 10^{-2} \quad \delta_2 = -1,146 \cdot 10^{-8}$$

$$\Delta \dot{H}_2 = \frac{3,095 \cdot 10^3}{60} \left[ 30,51(T_0 - T_2) - \frac{1,072 \cdot 10^{-2}}{2} (T_0^2 - T_2^2) + \frac{2,484 \cdot 10^{-5}}{3} (T_0^3 - T_2^3) - \frac{1,146 \cdot 10^{-8}}{4} (T_0^4 - T_2^4) \right] \text{ J/s}$$

$$\Delta \dot{H}_2 = 37,667 \text{ kW}$$

3. Ohrev reakčných produktov z  $T_0 = 298,15 \text{ K}$  na  $T_3 = 723,15 \text{ K}$

Konštanty pre výpočet  $\Delta \dot{H}_3$ :

$$\alpha_3 = \sum_i y_{i3} \cdot a_i = 27,35 ;$$

$$\delta_3^{\nu} = -8,019 \cdot 10^{-6}$$

$$\beta_3 = \sum_i y_{i3} b_i = 2,622 \cdot 10^{-2} ;$$

$$\delta_3 = -7,129 \cdot 10^{-10}$$

$$\Delta \dot{H}_3 = \frac{3,695 \cdot 10^3}{60} \left[ 27,35 (T_3 - T_0) + \frac{2,622 \cdot 10^{-2}}{2} (T_3^2 - T_0^2) - \frac{8,019 \cdot 10^{-6}}{3} (T_3^3 - T_0^3) - \frac{7,129 \cdot 10^{-10}}{4} (T_3^4 - T_0^4) \right] \text{ J/s}$$

$$\Delta \dot{H}_3 = 1005,46 \text{ kW}$$

4. Chemická reakcia pri stálnej teplote  $T_0 = 298,15 \text{ K}$  a stálom tlaku  $101,325 \text{ kPa}$  s 80 % konverziou  $\text{SO}_2$ .

Reakčná entalpia v štandardnom stave

$$(\Delta_r h_{298}^0)_A = \frac{1}{(-\nu_A)} \sum_i \nu_i (\Delta_{z1} h_{298}^0)_i = [(-1) \cdot (-297,05) + 1 \cdot (-395,53)] \cdot 10^3 \text{ J/mol}$$

$$(\Delta_r h_{298}^0)_A = -98,48 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta \dot{H}_4 = \frac{10^3}{60} (-98,48 \cdot 10^3) \cdot 1 \cdot 0,8 \text{ J/s} = -1313,067 \cdot 10^3 \text{ W}$$

$$\Delta \dot{H}_4 = -1313,067 \text{ kW}$$

Vymenené teplo medzi reaktorom a okolím vypočítame zo vzťahu (b)

$$\dot{Q} = [-415,446 + 37,667 + 1005,46 - 1313,067] \cdot 10^3 \text{ W}$$

$$\dot{Q} = -685,37 \text{ kW}$$

Cez stenu reaktora treba zabezpečiť tepelný tok  $-685,372 \text{ kW}$ , t.j. daný pevný výkon treba odviešť z reaktora.

Kontrolu výpočtu možno urobiť tak, že vypočítame zmenu entalpie pre inú zvolenú cestu, napr.  $\text{SO}_2$  ochladíme z  $823,15$  na  $723,15 \text{ K}$ , vzduch ohrejeme z  $273,15$  na  $723,15 \text{ K}$  a východiskové látky necháme zreagovať pri stálnej teplote  $723,15 \text{ K}$ .

Tepelný tok pri zvolenej ceste bude

$$Q' = \dot{n}_1 \int_{T_1}^{T_3} c_{pA} dT + \dot{n}_2 \int_{T_0}^{T_3} \sum_i y_{i2} c_{p_i} dT + \dot{n}_{A_1} \Delta_r h_{T_3} \cdot y_{A_1} \int_0^{x_{Af}} dx_A$$

Zmeny čiastkových entalpií:

$$\Delta \dot{H}'_1 = \frac{10^3}{60} \left[ 23,852 (T_3 - T_1) - \frac{6,69 \cdot 10^{-2}}{2} (T_3^2 - T_1^2) - \right. \\ \left. - \frac{4,961 \cdot 10^{-5}}{3} (T_3^3 - T_1^3) + \frac{1,328 \cdot 10^{-8}}{4} (T_3^4 - T_1^4) \right]$$

$$\Delta \dot{H}'_1 = -87,737 \text{ kW}$$

$$\Delta \dot{H}'_2 = \frac{3,095 \cdot 10^3}{60} \left[ 30,61 (T_3 - T_2) - \frac{1,072 \cdot 10^{-2}}{2} (T_3^2 - T_2^2) + \right. \\ \left. + \frac{2,484 \cdot 10^{-5}}{3} (T_3^3 - T_2^3) + \frac{1,146 \cdot 10^{-8}}{4} (T_3^4 - T_2^4) \right]$$

$$\Delta \dot{H}'_2 = 697,478 \text{ kW}$$

Reakčná entalpia pri teplote 723,15 K je

$$\Delta_r h_{723} = \Delta_r h_{298}^{\circ} + \int_{T_0}^{T_3} \sum \nu_i c_{p_i}^{\circ} dT \\ = \Delta_r h_{298}^{\circ} + A(T_3 - T_0) + \frac{B}{2} (T_3^2 - T_0^2) + \frac{C}{3} (T_3^3 - T_0^3) + \\ + \frac{D}{4} (T_3^4 - T_0^4)$$

$$\text{kde } A = \sum \nu_i a_i = (-1) \cdot 23,852 - 0,5 \cdot 28,106 + 1,16,37 = -21,535$$

$$B = \sum \nu_i b_i = 7,002 \cdot 10^{-2}$$

$$C = \sum \nu_i c_i = -7,112 \cdot 10^{-5}$$

$$D = \sum \nu_i d_i = 2,4465 \cdot 10^{-8}$$

$$\Delta_r h_{723} = -98,480 \cdot 10^3 + \left[ (-21,535)(723,15 - 298,15) + \frac{7,002 \cdot 10^{-2}}{2} \cdot \right. \\ \left. \cdot (723,15^2 - 298,15^2) - \frac{7,112 \cdot 10^{-5}}{3} (723,15^3 - 298,15^3) + \right. \\ \left. + \frac{2,4465 \cdot 10^{-8}}{4} (723,15^4 - 298,15^4) \right] \text{ J/mol}$$

$$\Delta_r h_{723} = -99105,63 \text{ J/mol}$$

$$\Delta \dot{H}'_4 = \frac{10^3}{60} \cdot (-99,1486 \cdot 10^3) \cdot 1,0,8 = -1,321998 \cdot 10^6 \text{ W}$$

$$\Delta \dot{H}_4 = -1321,4 \text{ kW}$$

Tepelný tok v reaktore:

$$\dot{Q} = [-87,737 + 697,478 - 1321,4] \cdot 10^3 \text{ W}$$

$$\dot{Q} = -711,6 \text{ kW}$$

Odhýlka výsledku oproti predchádzajúcemu je 3,6 %.

### Úlohy

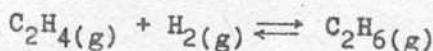
7.1 Pri spálení 1 g tuhého naftalénu ( $C_{10}H_8$ ) v kalorimetrickej nádobe pri 18 °C sa uvoľní 40,3608 kJ tepla. Vypočítajte zlučovaciu entalpiu naftalénu, keď sú dané:

$$(\Delta_{z1} h_{291,2}^{\circ})_{CO_2(g)} = -393,78 \text{ kJ/mol}; \quad (\Delta_{z1} h_{291}^{\circ})_{H_2O(l)} = -286,03 \text{ kJ/mol}$$

$$((\Delta_{z1} h_{291}^{\circ})_{C_{10}H_8(s)} = 91,279 \text{ kJ/mol})$$



7.2 Vypočítajte štandardnú reakčnú entalpiu hydrogenácie etylénu



keď poznáme štandardné spaľovacie teplo jednotlivých látok:

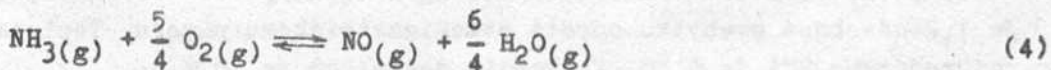
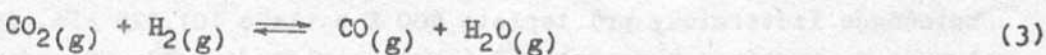
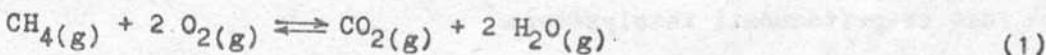
$$(\Delta_{\text{spaľ}} h_{298}^{\circ})_{C_2H_4} = -1411 \text{ kJ/mol}; \quad (\Delta_{\text{spaľ}} h_{298}^{\circ})_{H_2} = -285,8 \text{ kJ/mol};$$

$$(\Delta_{\text{spaľ}} h_{298}^{\circ})_{C_2H_6} = -1560 \text{ kJ/mol}$$

$$(\Delta_r h_{298}^{\circ} = -137,0 \text{ kJ/mol})$$

7.3 Vypočítajte reakčné entalpie nasledujúcich reakcií pri

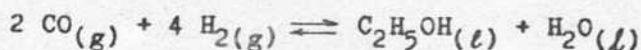
$$T_2 = 298,15 \text{ K} \text{ a } P_0 = 101,325 \text{ kPa}$$



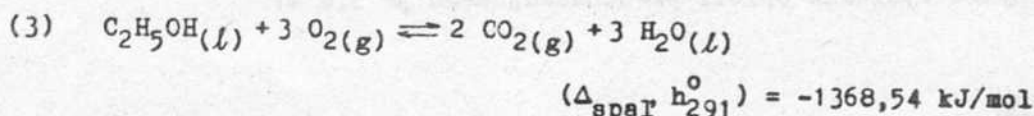
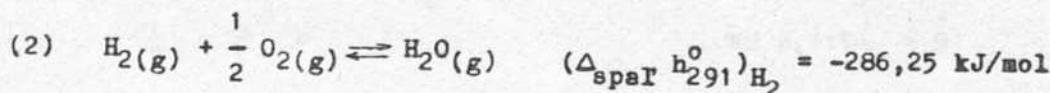
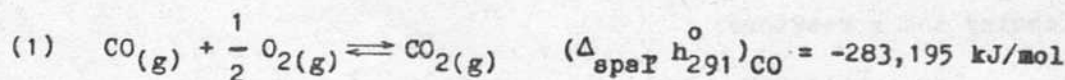
$$(\Delta_{r(1)} h_{298}^{\circ} = -803 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta_{r(2)} h_{298}^{\circ} = -242 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_{r(3)} h_{298}^{\circ} = 41,2 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta_{r(4)} h_{298}^{\circ} = -226,68 \text{ kJ/mol})$$

7.4 Vypočítajte reakčné entalpie pri teplote 18 °C pre reakciu



keď poznáme spaľovacie teploty jednotlivých zložiek:

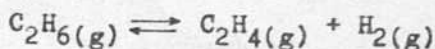


$$(\Delta_r h_{291}^{\circ} = -342,85 \text{ kJ/mol})$$

7.5 Vypočítajte hornú a dolnú výhrevnosť paliva, ktoré pozostáva z 50 mol. % etanolu a 50 mol. % metanolu pri teplote 25 °C a tlaku 101,325 kPa.

$$(\Delta h_H = -26902,7 \text{ kJ/kg}; \quad \Delta h_D = -25238,4 \text{ kJ/mol}) \\ -28055,6$$

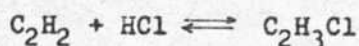
7.6 Vyjadrite závislosť reakčnej entalpie od teploty pre dehydrogenáciu etánu ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) pri tlaku 101,325 kPa a vypočítajte hodnotu reakčnej entalpie pri teplote 600 K. Dehydrogenáciu etánu možno opísať touto stechiometrickou rovnicou



$$(\Delta_r h_T = 130182,7 + 25,54 T - \frac{1,2227 \cdot 10^{-2}}{2} T^2 - \frac{2,791 \cdot 10^{-5}}{3} T^3 + \\ + \frac{1,6482 \cdot 10^{-8}}{4} T^4)$$

$$\Delta_r h_{600} = 141,83 \text{ kJ/mol}$$

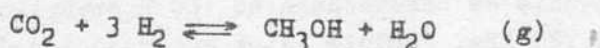
7.7 Vinylchlorid sa vyrába zlučovaním acetylénu s chlorovodíkom v plynnej fáze za prítomnosti katalyzátora



Vypočítajte, aký tepelný tok je medzi reaktorom a okolím, ak sa reakcia uskutočňuje izotermicky pri teplote 600 K a tlaku 101,325 kPa. Acetylén vstupuje do reaktora v množstve 2,6 kg/s teploty 100 °C. Chlorovodík je 1,2-násobnom prebytku oproti stechiometrickému pomeru. Teplota vstupujúceho HCl je 0 °C. Konverzia acetylénu je 70 %.

$$(\dot{Q} = -2,1697 \text{ MW})$$

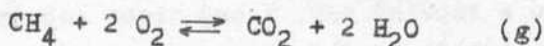
7.8 Syntéza metanolu prebieha pri vysokom tlaku podľa rovnice



Oxid uhličitý a vodík vstupujú do reaktora v stechiometrickom pomere a obsahujú súčasne 10 mol. % inertu ( $\text{N}_2$ ). Reakcia sa za týchto podmienok uskutočňuje s 25 % konverziou  $\text{CO}_2$ . Vypočítajte, na akú teplotu treba predhriať plyny vstupujúce do reaktora, keď reakcia sa uskutočňuje adiabaticky. Teplota reakčnej zmesi na výstupe z reaktora je  $300^\circ\text{C}$ .

$$(T = 196,4^\circ\text{C})$$

7.9 Vypočítajte maximálnu teplotu plameňa, ak sa spaľuje metán ( $\text{CH}_4$ ) s teoretickým množstvom vzduchu pri konštantnom tlaku  $101,325 \text{ kPa}$ . Teplota vstupujúceho metánu a vzduchu je  $25^\circ\text{C}$ . Reakcia sa uskutočňuje s 80 % konverziou metánu. Pri výpočte predpokladajte, že počas reakcie nedôjde k disociácii produktov. Spaľovanie metánu možno opísať touto stechiometrickou rovnicou



Reakčná entalpia  $\Delta_r h_{298}^\circ = -803,0 \text{ kJ/mol}$ ; molová tepelná kapacita pri stálom tlaku je lineárnou funkciou teploty ( $c_{pi} = a_i + b_i T$   $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ). Konštanty  $a$ ;  $b$ ; sú nasledujúce

Zložka i:	$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$
$a_i$	31,4	32,2	34,1	27,2	27,2
$b_i \cdot 10^{-2}$	2,09	2,22	0,21	0,42	0,42

$$(2032,52 \text{ K})$$

7.10 Do reaktora vstupuje  $280,1 \text{ kg CO}$  pri  $25^\circ\text{C}$  a  $360,3 \text{ kg/h H}_2\text{O}$  pri  $175^\circ\text{C}$ . V reaktore za tlaku  $101,325 \text{ kPa}$  prebieha reakcia



Produkty vystupujú z reaktora pri  $575^\circ\text{C}$  a obsahujú 5 mol. %  $\text{CO}$ . Vypočítajte zloženie produktov a teplo, ktoré treba dodať do reaktora.

$$(42,788 \text{ kW})$$

7.11 Aké teplo sa uvoľní pri spálení  $1 \text{ kg}$  uhlíka pri teplota  $1000 \text{ K}$  so vzduchom, keď teplota vstupujúcich látok je  $25^\circ\text{C}$ .

1. Vzduch vstupuje do reaktora v stechiometrickom pomere a uhlík sa oxiduje 100 % na oxid uhoľnatý:  $\text{C} + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}$ ,

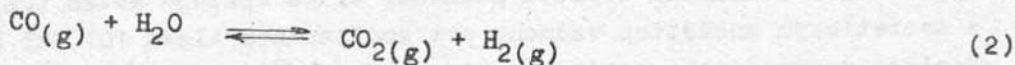
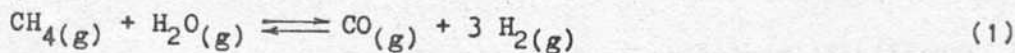
2. vzduch vstupuje do reaktora v stechiometrickom pomere a uhlík sa oxiduje 100 % na oxid uhličitý:  $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ .

$$(-4014,0 \text{ kJ}, -23276,3 \text{ kJ})$$

7.12 Vypočítajte teplotu plameňa pri oxidácii plynu zloženého z 20 mol. % CO a 80 mol. % N<sub>2</sub>. Spaľovanie sa uskutočňuje so 100 % prebytkom vzduchu pri stálom tlaku 101,325 kPa. Teplota látok vstupujúcich do reaktora je 25 °C.

(1080,2 K)

7.13 Jedna z metód na výrobu syntézneho plynu (zmes H<sub>2</sub>, CO) je katalytický reforming metánu vodnou parou pri vysokej teplote a atmosferickom tlaku. Reakcie možno opísať nasledujúcimi stechiometrickými rovnicami:



Do reaktora vstupuje 1 kmol/min CH<sub>4</sub> a 2 kmol/min H<sub>2</sub>O. Teplota vstupujúcich látok je 600 K. Metán reaguje úplne a v produkte sa nachádza 17,4 mol. % CO. Produkty vystupujúce z reaktora majú teplotu 1300 K. Vypočítajte zloženie produktu a tepelný tok, ktorý treba zabezpečiť, aby sa reakcie uskutočnila pri daných podmienkach.

(y<sub>i</sub> = 0,174; 0,174; 0,026; 0,626;  $\dot{Q}$  = 5,476 MW)