

Postupak rješavanja bilanci energije

1. Postaviti procesnu shemu
2. Riješiti bilancu tvari
3. Napisati potreban oblik jednadžbe za bilancu energije (zatvoreni – otvoreni sustav)
4. Odabrati referentno stanje (fazu, temperaturu i tlak) za svaku komponentu sustava
5. Napraviti tablicu s kolonama za početno i konačno stanje sustava i unjeti u nju sve poznate podatke
6. Izračunati sve ostale potrebne vrijednosti i unijeti ih u tablicu
7. Računati za zatvoren sustav: $\Delta U = \text{konačno} \sum m_i \cdot u_i - \text{početno} \sum m_i \cdot u_i$
otvoren sustav: $\Delta H = \text{konačno} \sum m_i \cdot h_i - \text{početno} \sum m_i \cdot h_i$
8. Izračunati mehanički rad, potencijalnu energiju ili kinetičku energiju, ako ih se ne može zanemariti
9. Na kraju riješiti jednadžbu bilance energije

$$\text{Zatvoren sustav: } \Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = Q - W$$

$$\text{Otvoren sustav: } \Delta H + \Delta E_k + \Delta E_p = Q - W$$

Tablica s kolonama za početno i konačno stanje sustava

Tvar	n_{ulaz} (mol/s)	$\Delta H_{\text{m,ulaz}}$ (kJ/mol)	n_{izlaz} (mol/s)	$\Delta H_{\text{m,izlaz}}$ (kJ/mol)
Aceton_(v)	66,9	35,7	3,35	32,0
Aceton_(l)	-	-	63,35	0
Dušik	33,1	1,16	33,1	-0,1

Procesi pri kojima dolazi do promjene energije

➤ Promjena tlaka pri stalnoj temperaturi

izotermni procesi: $\Delta U \approx 0$; $\Delta H \approx V \cdot \Delta P$ (Komprimiranje vodika s 1 atm na 300 atm pri 25 °C)

➤ Promjena temperature pri stalnom tlaku

izobarni procesi (Grijanje vode od 0 °C do 30 °C ili hlađenje)

➤ Fazne promjene pri stalnom tlaku i temperaturi

otapanje, isparivanje, kondenzacija, skrućivanje, sublimacija

➤ Miješanje dviju kapljevina ili otapanje plina ili krutine u kapljevini pri stalnom tlaku i temperaturi

➤ Kemijska reakcija pri stalnom tlaku i temperaturi

Procesi pri kojima dolazi do promjene energije

Fazne promjene pri stalnom tlaku i temperaturi

taljenje → čvrsto ↔ kapljevina ← *skrućivanje*

isparavanje → kapljevina ↔ plin ili para ← *kondenzacija*
(*evaporacija*)

sublimacija → čvrsto ↔ plin ili para

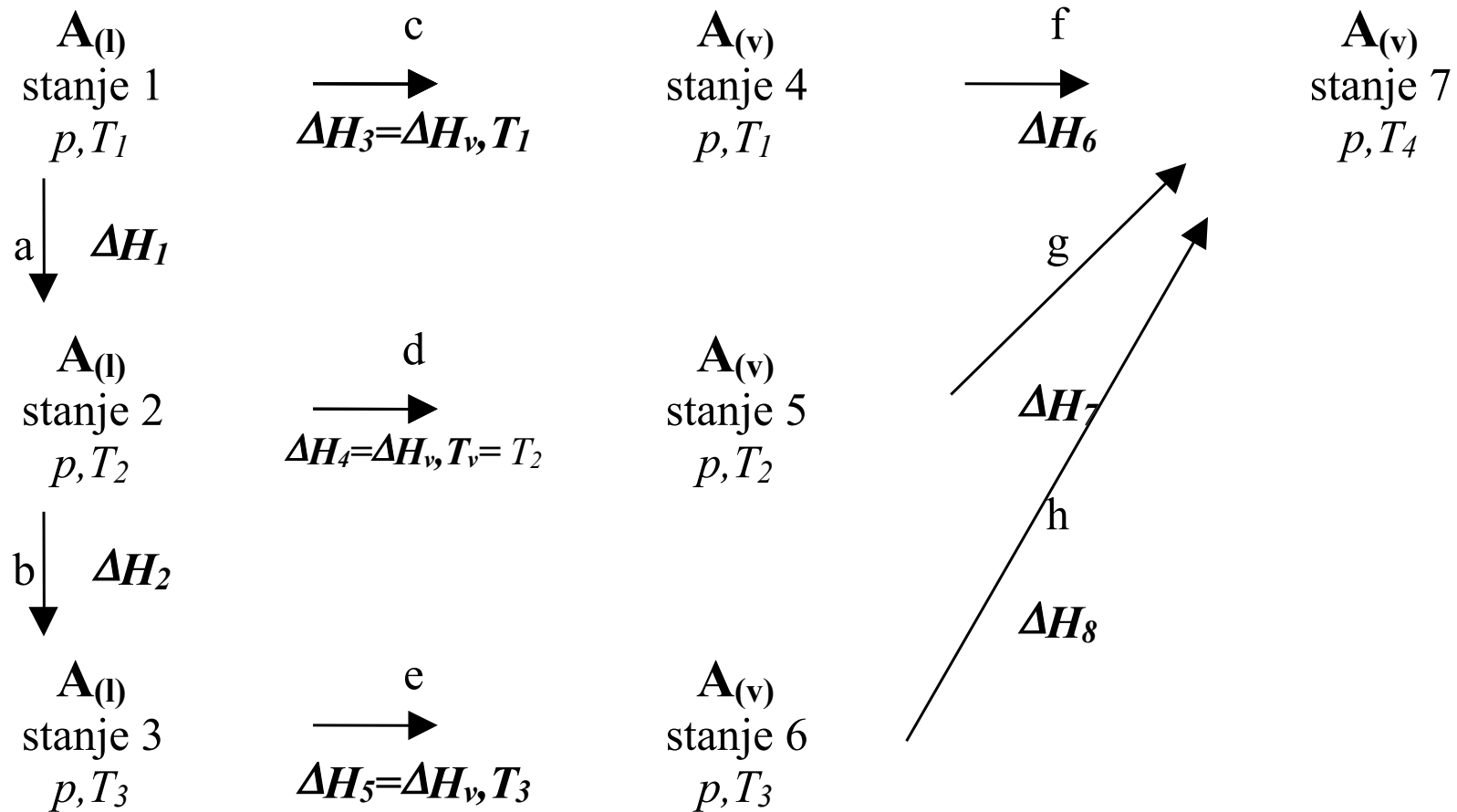
BILANCE ENERGIJE

Elementi potrebni za računanja temeljena na bilancama energije:

- **Referentno stanje**
- **Hipotetički put**

HIPOTETIČKI PUT

Fazne promjene pri stalnom tlaku i temperaturi



HIPOTETIČKI PUT

Izračunavanje ukupne entalpije za procese fazne promjene pri stalnom tlaku i temperaturi:

1. $a \rightarrow b \rightarrow e \rightarrow h$: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_5 + \Delta H_8$; $\Delta H_5 = \Delta H_{v(T_5)}$

2. $a \rightarrow d \rightarrow g$: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_4 + \Delta H_7$; $\Delta H_4 = \Delta H_{v(T_2)}$

3. $c \rightarrow f$: $\Delta H = \Delta H_3 + \Delta H_6$; $\Delta H_3 = \Delta H_{v(T_1)}$

PROCJENA TOPLINE ISPARAVANJA

1. Clapeyronova jednačba:

$$\frac{d(\ln p^*)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_v}{R}$$

2. Watsonova korelacija:

$$\Delta H_v(T_2) = \Delta H_v(T_1) \cdot \left(\frac{T_k - T_2}{T_k - T_1} \right)^{0,38}$$

PROCJENA TOPLINE ISPARAVANJA

3. Troutonovo pravilo (30 %-tna sigurnost):

$$\Delta H_{v,m} \text{ (kJ/mol)} \approx 0,088 \cdot T_v \text{ (K)} \quad \text{nepolarne kapljevine}$$
$$\Delta H_{v,m} \text{ (kJ/mol)} \approx 0,109 \cdot T_v \text{ (K)} \quad \text{voda, niskomolekularni alkoholi}$$

4. Chenova jednačba (2 %-tna sigurnost)

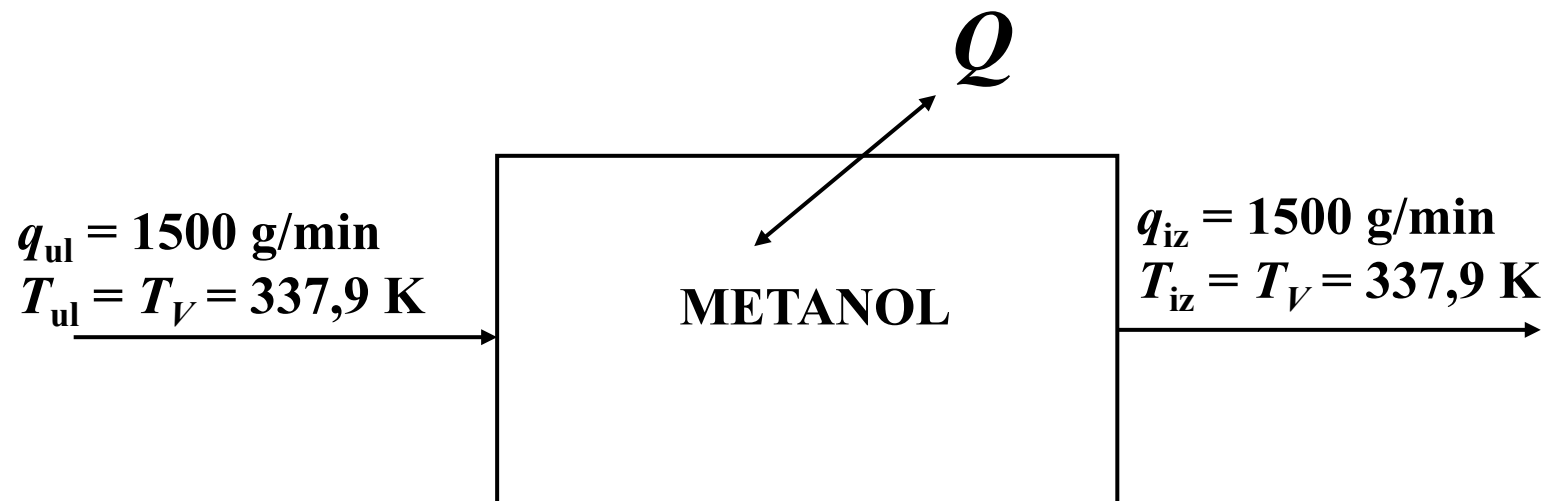
$$\Delta H_{v,m} \text{ (kJ/mol)} = \frac{T_v \cdot [0,0331 \cdot (T_v / T_k) - 0,0327 + 0,0297 \cdot \log_{10} p_k]}{1,07 - (T_v / T_k)}$$

TOPLINE ISPARAVANJA – Tablica X

Tvar	Formula	Molarna masa, M [g/mol]	T_t [K]	$H_{t,m}$ [kJ/mol]	T_v [K]	$H_{v,m}$ [kJ/mol]
aceton	C ₃ H ₆ O	58,08	177,8	5,69	329,4	31,50
amonijak	NH ₃	17,03	195,5	5,60	239,8	23,40
benzen	C ₆ H ₆	78,11	278,7	9,84	353,3	30,76
butan	n-C ₄ H ₁₀	58,12	134,8	4,65	272,7	21,29
dietileter	(C ₂ H ₅) ₂ O	74,12	156,7	7,30	307,8	26,05
1,2-dikloretan	C ₂ H ₄ Cl ₂	98,97	237,7		356,5	31,97
dušik	N ₂	28,02	63,3	0,72	77,4	5,58
dušik oksid	NO	30,01	109,5	2,30	121,4	13,78
etan	C ₂ H ₆	30,07	89,9	2,86	184,6	14,72
etanol	C ₂ H ₅ OH	46,07	155,9	5,02	351,7	42,40

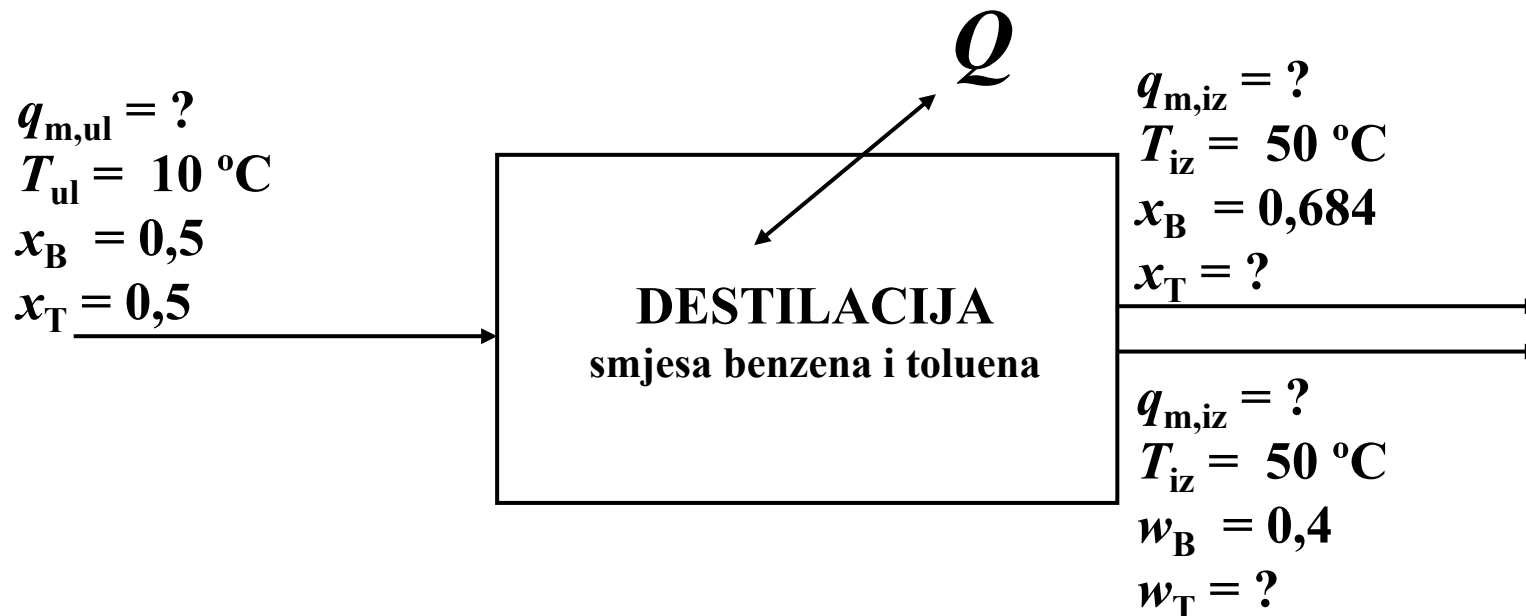
Domaća zadaća

Primjer 17: Koliko topline treba dovesti struji kapljevitoz metanola pri njegovom vrelištu da se dobije 1500 g/min zasićene pare metanola?



Domaća zadaća

Primjer 18: Destilacijski kotao se kontinuirano poji s ekvimolarnom kapljevitom smjesom benzena (B) i toluena (T) pri temperaturi 10 °C. Smjesa se u kotlu zagrijava na 50 °C. Produkt koji nastaje sadrži 40 % kapljevito benzena i 68,4 % benzena u parnom stanju. Koliko topline treba dovesti po kmol ekvimolarne smjese toluena i benzena?



Procesi pri kojima dolazi do promjene energije

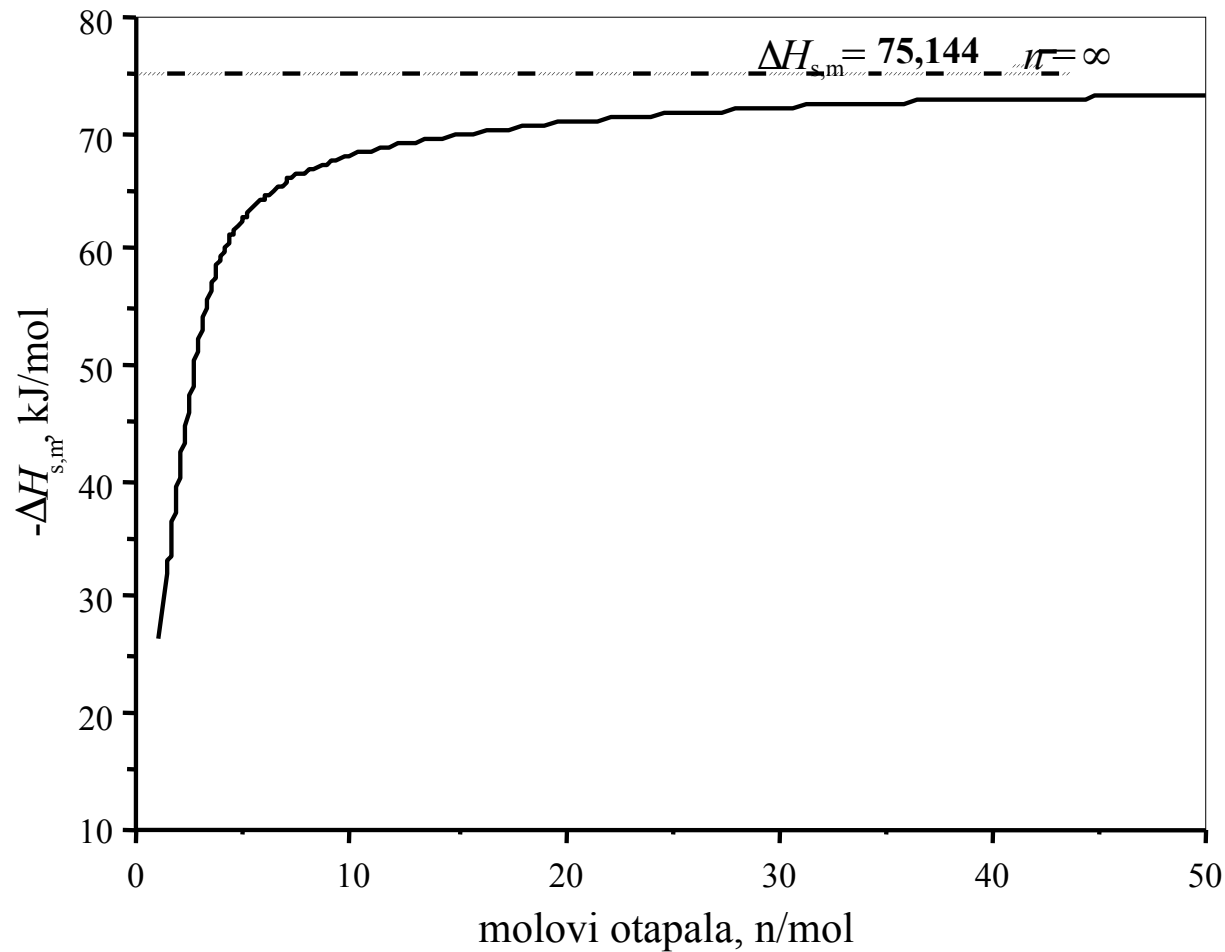
- **Miješanje dviju kapljevina ili otapanje plina ili krutine u kapljevini pri stalnom tlaku i temperaturi**

LATENTNA TOPLINA OTAPANJA

$\Delta H_{s,m}^{\circ}$ je standardna molarna entalpija otapanja pri referentnoj vrijednosti tlaka i temperature [$p = 101,325$ kPa (1 atm); $T = 25$ °C], koja ovisi o koncentraciji otapala.

LATENTNA TOPLINA OTAPANJA

Ovisnost latentne topline otapanja HCl o koncentraciji otapala - voda



LATENTNA TOPLINA OTAPANJA

Toplina otapanja $\Delta H_{s,m}$ se definira kao promjena entalpije u procesu u kojem se 1 mol otopljene tvari (plina ili krutine) otapa u r molova kapljevito otapala pri konstantnoj temperaturi T .

LATENTNA TOPLINA OTAPANJA

Toplina miješanja $\Delta H_{\text{mix,m}}$ ima isto značenje kao i toplina otapanja kada proces uključuje miješanje dvaju fluida.

LATENTNA TOPLINA OTAPANJA

Izračunavanje ukupne topline otapanja

1. Molarni omjer:

$$r = \text{molovi otapala} / \text{molovi otopljene tvari}$$

2. Standardna molarna entalpija otapanja:

$$-\Delta H_{s,m}^{\circ}(T, r) \text{ kJ/mol} \Rightarrow \text{Tablice XI i XIa!}$$

3. Ukupna entalpija:

$$\Delta H_s = n_{\text{otopljene tvari}} \cdot \Delta H_{s,m}^{\circ}$$

Bilanca energije procesa otapanja

Izračunavanje ukupne entalpije otopine

$$T_R = 25 \text{ }^\circ\text{C} \quad \Delta H = \sum_{\text{konačno stanje}} n_i \cdot \Delta H_m - \sum_{\text{početno stanje}} n_i \cdot \Delta H_m$$

Konačno stanje:
$$\Delta H_{\text{otopine}} = n_{\text{otopljene tvari}} \cdot \Delta H_{s,m}^\circ + \int_{25 \text{ }^\circ\text{C}}^{T_f} C_{p,m,\text{otopine}} \cdot dT$$

Početno stanje:
$$\Delta H_{\text{otopljene tvari}} = n_{\text{otopljene tvari}} \cdot \int_{25 \text{ }^\circ\text{C}}^{T_0} C_{p,m(\text{otopljene tvari})} \cdot dT$$

$$\Delta H_{\text{otapala}} = n_{\text{otapala}} \cdot \int_{25 \text{ }^\circ\text{C}}^{T_0} C_{p,m(\text{otapala})} \cdot dT$$

Bilanca energije:
$$\Delta H = Q$$

Procesi pri kojima dolazi do promjene energije

- **Kemijska reakcija pri stalnom tlaku i temperaturi**

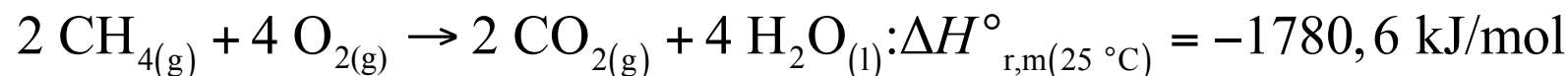
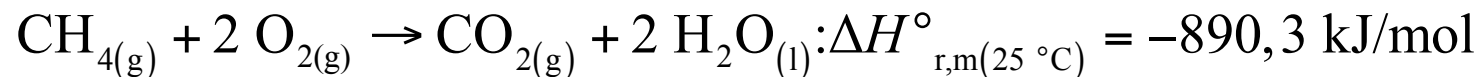
REAKCIJSKA ENTALPIJA – TOPLINA REAKCIJE

$\Delta H_{r,m}(p, T)$ je promjena molarne reakcijske entalpije koja je nastala zbog kemijske reakcije.

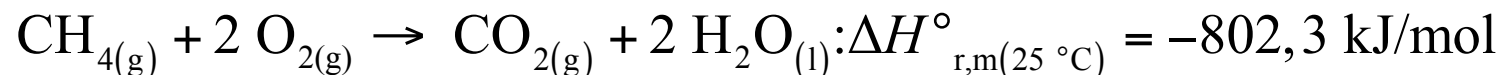
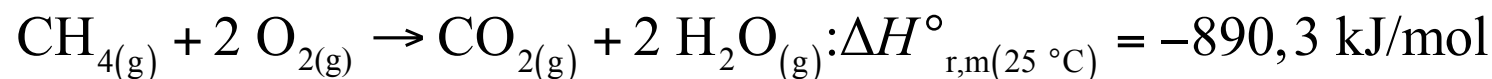
$\Delta H_{r,m} < 0$ reakcija je egzotermna $\Delta H_{r,m} > 0$ reakcija je endotermna

$\Delta H_{r,m}$ ne ovisi o tlaku pri niskim i normalnim tlakovima

$\Delta H_{r,m}$ ovisi o stehiometrijskoj jednadžbi:



$\Delta H_{r,m}$ ovisi o agregatnom stanju reakcijskih sudionika:



REAKCIJSKA ENTALPIJA – TOPLINA REAKCIJE

$\Delta H_{r,m}^{\circ}$ je standardna toplina reakcije, reaktanti i produkti su pri referentnoj vrijednosti tlaka i temperature [$p = 101,325 \text{ kPa}$ (1 atm); $T = 25^{\circ}\text{C}$].

Računa se prema Hessovom zakonu:

$$\Delta H_{r,m}^{\circ} = \sum_{\text{produkti}} \nu_i \cdot \Delta H_{f,m(i)}^{\circ} - \sum_{\text{reaktanti}} \nu_i \cdot \Delta H_{f,m(i)}^{\circ}$$

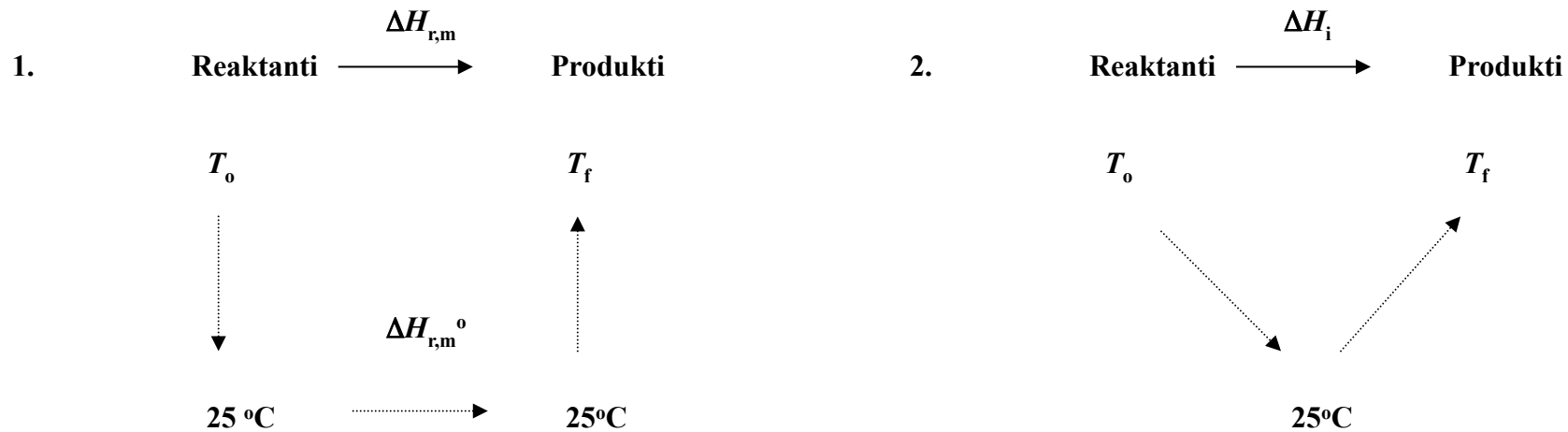
$\Delta H_{f,m(i)}^{\circ}$ pri $T = 25^{\circ}\text{C} \rightarrow$ Tablica XII

REAKCIJSKA ENTALPIJA – TOPLINA REAKCIJE

Tvar	Formula	Fizičko stanje pri 298 K	$-\Delta H_{f,m}^{\circ}$ [kJ/mol]	$-\Delta H_{c,m}^{\circ}$ [kJ/mol]
acetaldehid	CH ₃ CHO	g	166,40	1192,36
aceton	C ₃ H ₆ O	aq,200	410,03	
		g	216,69	1821,38
amonijak	NH ₃	l	67,00	
		g	46,19	82,58
benzene	C ₆ H ₆	l	-48,66	3267,60
		g	-82,93	3301,50
butan	n-C ₄ H ₁₀	l	147,60	2855,60
		g	124,73	2878,52
1-buten	C ₄ H ₈	g	-1,17	2718,58
dušik monoksid	NO	g	-90,37	
etan	C ₂ H ₆	g	84,67	1559,90
etanol	C ₂ H ₅ OH	l	277,63	1366,91
		g	235,31	1409,25
etilen klorid	C ₂ H ₃ Cl	g	-31,38	1271,50
formaldehid	H ₂ CO	g	115,89	563,46
n-heptan	C ₇ H ₁₆	l	224,40	4816,91
		g	187,80	4853,48
klorovodik	HCl	g	92,31	
metan	CH ₄	g	74,84	890,40
metanol	CH ₃ OH	l	238,64	726,55

REAKCIJSKA ENTALPIJA – TOPLINA REAKCIJE

Hipotetički putevi za proces s kemijskom reakcijom:



$$\Delta H_{r,m} = \Delta H_{r,m}^0 + \int_{25^\circ\text{C}}^{T_f} C_{p,m} dT$$

$$\Delta H_{m_i} = \Delta H_{f,m_i}^0 + \int_{25^\circ}^{T_f} C_{p,m_i} dT$$

REAKCIJSKA ENTALPIJA – TOPLINA REAKCIJE

Izračunavanje ukupne entalpije pri procesu s kemijskom reakcijom

1. ΔH_r° je poznato

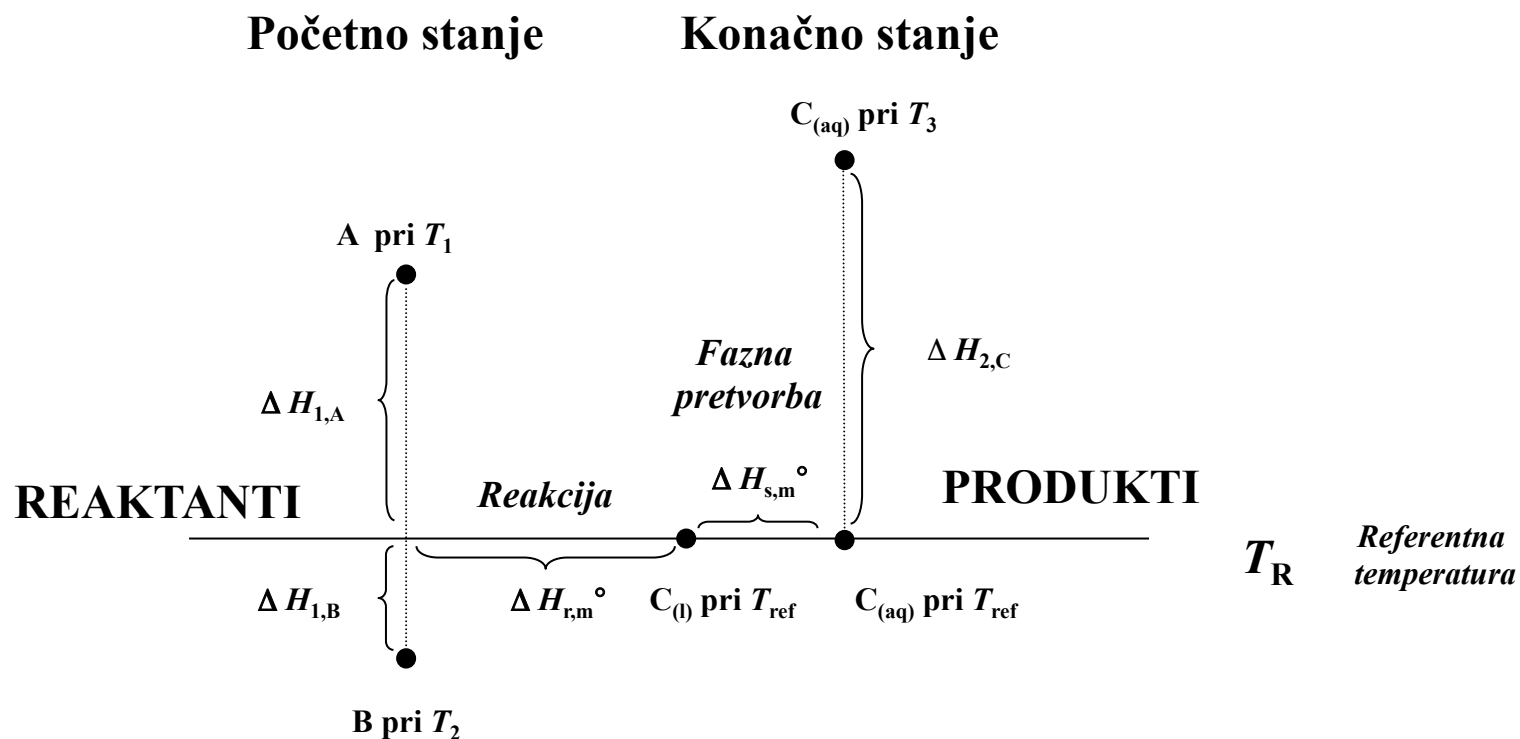
$$\Delta H = \frac{n_{\text{reaktanta koji se potroše reakcijom}} \cdot \Delta H_r^\circ}{\nu_{\text{stehiometrijski koeficijent reaktanta}}} + \sum_{\text{izlaz}} n_{i,\text{izlaz}} \cdot \Delta H_{i,\text{izlaz}} - \sum_{\text{ulaz}} n_{i,\text{ulaz}} \cdot \Delta H_{i,\text{ulaz}}$$

2. ΔH_r° nije poznato

$$\Delta H = \sum_{\text{izlaz}} n_{i,\text{izlaz}} \cdot \Delta H_{i,\text{izlaz}} - \sum_{\text{ulaz}} n_{i,\text{ulaz}} \cdot \Delta H_{i,\text{ulaz}}$$

REAKCIJSKA ENTALPIJA – TOPLINA REAKCIJE

Izračunavanje ukupne entalpije kada uz kemijsku reakciju nastaje i otopina



REAKCIJSKA ENTALPIJA – TOPLINA REAKCIJE

Izračunavanje ukupne entalpije kada uz kemijsku reakciju nastaje i otopina

$$T_R = 25 \text{ }^\circ\text{C} \quad \Delta H = \sum_{\text{konačno stanje}} n_i \cdot \Delta H_m - \sum_{\text{početno stanje}} n_i \cdot \Delta H_m$$

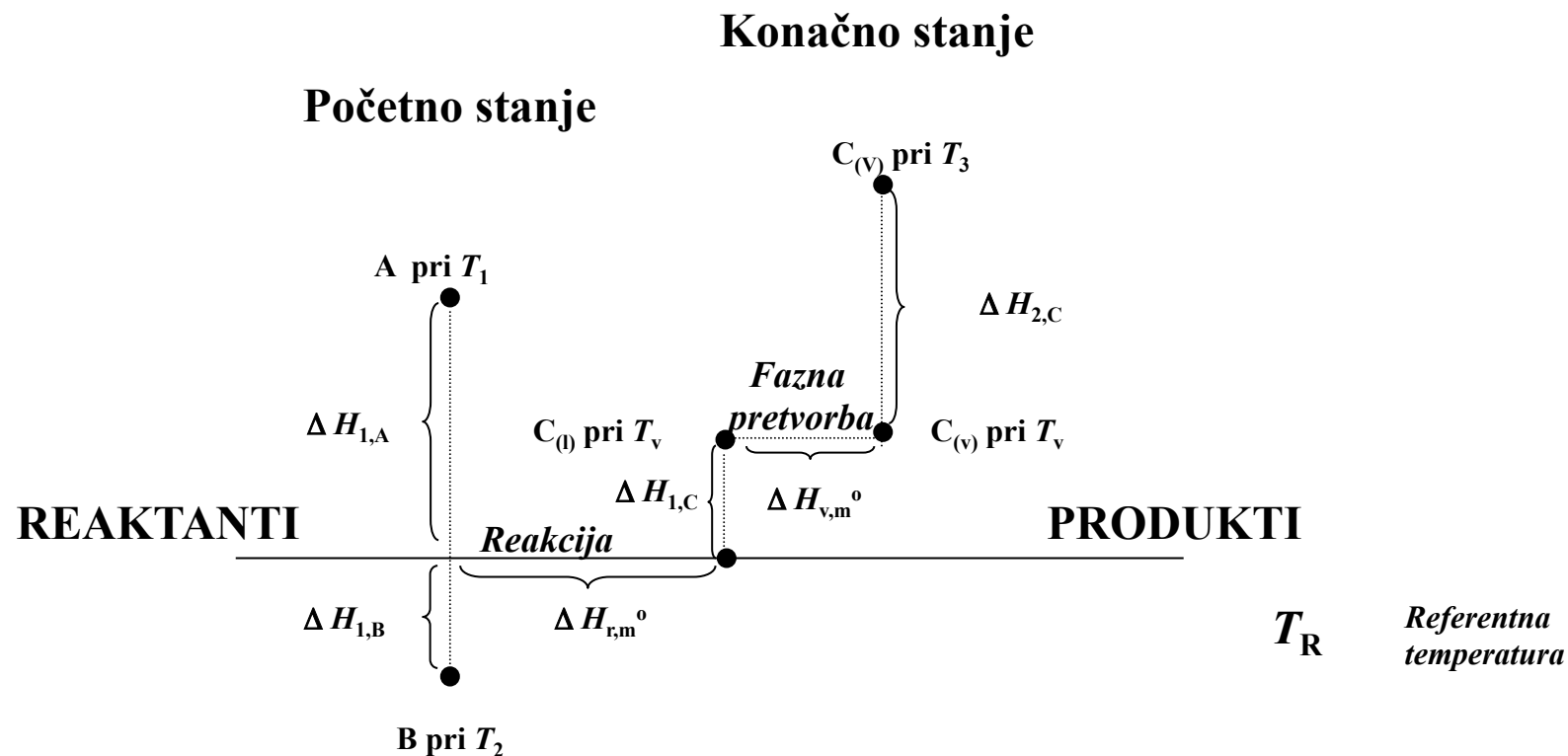
Početno stanje: $\sum n_i \cdot \Delta H_m = n_A \cdot \Delta H_{1,A} + n_B \cdot \Delta H_{1,B}$

Konačno stanje: $\sum n_i \cdot \Delta H_m = n_C \cdot \frac{\Delta H_{r,m}^\circ}{\nu_C} + n_C \cdot \Delta H_{s,m}^\circ + n_C \cdot \Delta H_{2,C}$

Bilanca energije: $\Delta H = Q$

REAKCIJSKA ENTALPIJA – TOPLINA REAKCIJE

Izračunavanje ukupne entalpije kada je produkt u plinovitom stanju



PROCESI GORENJA

Upotreba topline koja nastaje reakcijom gorenja nekog gorivog materijala (goriva) pri čemu nastaje para je danas jedno od najvažnijih komercijalnih primjena kemijskih reakcija.

PROCESI GORENJA

Gorivo označuje toplinska vrijednost ili kalorična vrijednost

VTV – Viša toplinska vrijednost je negativna vrijednost standardne topline gorenja. (Voda je jedan od produkata gorenja)

NTV – Niža toplinska vrijednost je negativna vrijednost standardne topline gorenja. (Para je jedan od produkata gorenja)

$$VTV = NTV + n_{\text{Voda nastla procesom gorenja}} \cdot \Delta H_{v,m}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, 25^{\circ}\text{C})$$

$$\Delta H_{v,m}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, 25^{\circ}\text{C}) = 44,013 \text{ kJ/mol}$$

PROCESI GORENJA

ΔH_c^0 je standardna toplina reakcije (standardni uvjeti) u kojoj 1 mol tvari potpuno gori pri čemu nastaje voda.

PROCESI GORENJA

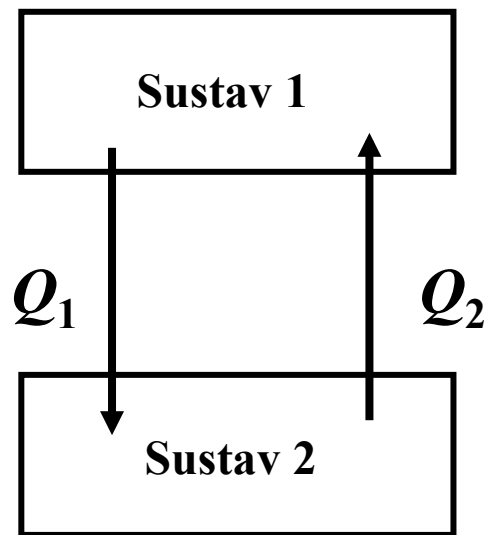
Ako je gorivo smjesa različitih tvari njegova toplinska vrijednost je:

$$VTV (NTV) = \sum x_i \cdot VTV_i (NTV_i)$$

Izračunavanje količine pomoćnog medija

1. Grijanje: najčešće vodena para

2. Hlađenje: npr. Amonijak ili neki drugi rashladni medij



Sustav 1: proces pri kojemu dolazi do promjene energije

$$Q_1 = -Q_2$$

Sustav 2: radni medij

$$Q_2 = \Delta H = m_{medij} \cdot \int_{T_R}^T c_{p, medij} \cdot dT$$