

บทที่ 4

Heat Effect

การออกแบบ reactor ต้องมีความรู้เกี่ยวกับปริมาณความร้อนที่ถ่ายเท ซึ่งในกรณีนี้หาจาก heat effects กับปฏิกิริยาเคมี

heat effects อาจประกอบด้วย

- sensible heat effects ซึ่งเป็นความร้อนที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ
- chemical reaction, phase transition and formation of solution

4.1 Sensible Heat Effects

เมื่อมีความร้อนถ่ายเทเข้าระบบ ถ้าไม่มีการเปลี่ยน phase และปฏิกิริยาเคมีแล้วจะก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของ system

เมื่อ system เป็น homogeneous substance ที่มีส่วนประกอบคงที่ ในกรณีที่

1. constant pressure process โดยไม่คำนึงว่าจะเป็นสารอะไร
2. เมื่อ enthalpy ของสารไม่ขึ้นกับ P ซึ่งจะเป็นจริงกรณี ideal gases, แก๊สความดันต่ำ, ของแข็ง, ของเหลวที่อยู่นอก critical region จะมี

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (4.1)$$

ในกรณีที่

1. constant-volume process
2. U ไม่ขึ้นกับ V ซึ่งจะเป็นจริงกรณี ideal gases และ incompressible fluids

จะมี

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad (4.2)$$

สมการที่ใช้กันมากในงานวิศวกรรม ในกรณี steady-flow heat transfer คือ

$$Q = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (4.3)$$

ซึ่งโดยทั่วไปการ integrate ต้องทราบความสัมพันธ์ของ heat capacity ที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ตัวอย่างการขึ้นกับ T แสดงใน Fig 9.1 เมื่อ C_p^{ig} และ C_v^{ig} เป็น ideal gas heat capacities

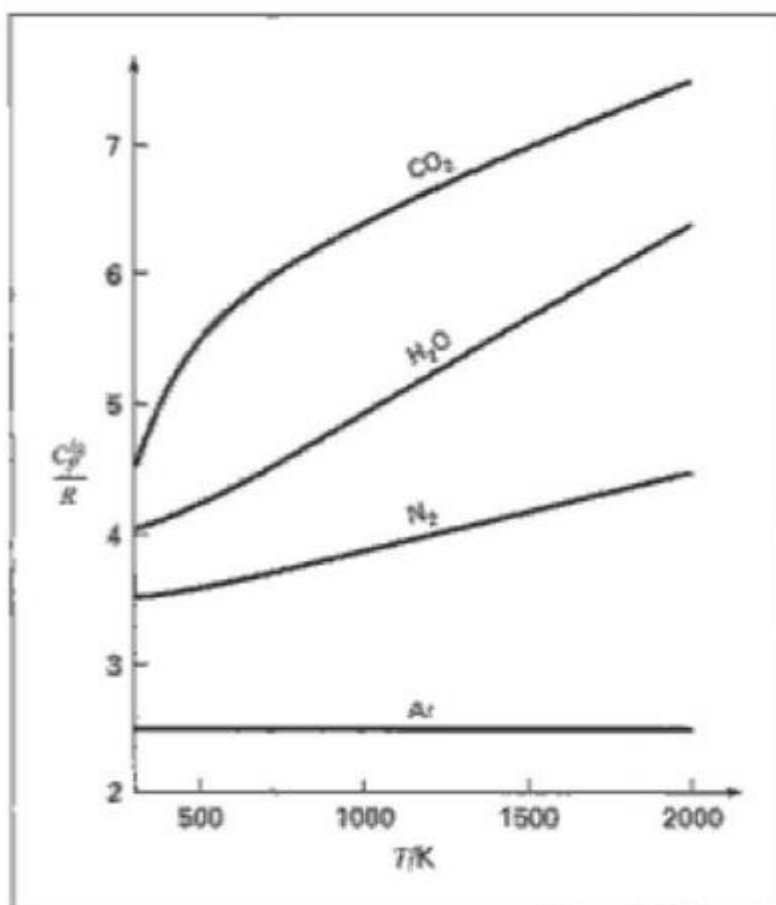
ดังที่จะอธิบายในบทที่ 6 การคำนวณ thermodynamic properties เช่น U และ H มักจะใช้ ideal-gas heat capacities มาคำนวณมากกว่าที่จะใช้ C_p ของก๊าซจริงๆ โดยเฉพาะก๊าซจริงที่ P ต่ำ การขึ้นต่ออุณหภูมิมักจะแสดงในรูปของสมการ คือ

$$\frac{C_p^{\text{ig}}}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad (4.4)$$

เมื่อ C และ D จะมีตัวใดตัวหนึ่งเป็นศูนย์ขึ้นกับชนิดของก๊าซ หน่วยของ C_p^{ig} จะขึ้นกับ R ที่เลือกใช้ ค่าคงที่ต่างๆ แสดงใน Table 4.1 สำหรับทั้ง organic และ inorganic gases

โดยสมการ (3.17) จะได้ความสัมพันธ์ ซึ่งใช้หา C_v^{ig} จาก C_p^{ig} ได้คือ

$$\frac{C_v^{\text{ig}}}{R} = \frac{C_p^{\text{ig}}}{R} - 1 \quad (4.5)$$



รูปที่ 4.1 ideal gas heat capacity เป็นฟังก์ชันของ T

ตัวอย่างที่ 4.1 ค่าคงที่ใน Table 4.1 ใช้สำหรับอุณหภูมิ Kelvin ในสมการ (4.4) กรณีนี้ molar heat capacity ของ methane ในภาวะ ideal ที่ใช้ในสมการ (4.1) คือ

$$\frac{C_p^{\text{ig}}}{R} = 1.702 + 9.081 \times 10^{-3} T - 2.164 \times 10^{-6} T^2$$

เมื่อ T มีหน่วยเป็น Kelvin ให้หาสมการสำหรับ C_p^{ig}/R สำหรับอุณหภูมิ °C

วิธีทำ ความสัมพันธ์ระหว่างสองอุณหภูมิคือ

$$T = t + 273.15$$

ดังนั้น

$$\frac{C_p^{\text{ig}}}{R} = 1.702 + 9.081 \times 10^{-3} (t + 273.15) - 2.164 \times 10^{-6} (t + 273.15)^2$$

หรือ

$$\frac{C_p^{\text{ig}}}{R} = 4.021 + 7.899 \times 10^{-3} t - 2.164 \times 10^{-6} t^2$$

ตัวอย่างที่ 4.2 ให้หา heat เพื่อทำให้ methane 1 mole มีอุณหภูมิเพิ่มจาก 260 ไป 600°C ใน flow process ที่ $P = 1$ bar

วิธีทำ $T_1 = 533.15$ K $T_2 = 873.15$ K

จากโจทย์ ตัวอย่างที่ 4.2 และสมการ (4.3) จะได้

$$Q = R \int_{533.15}^{873.15} (1.702 + 9.081 \times 10^{-3} T - 2.164 \times 10^{-6} T^2) dT$$

$$= 2378.3R = (2378.8)(8.314) = 19780 \text{ J}$$

เพื่อความสะดวกในการคำนวณเราอาจใช้ mean heat capacity

$$C_{p,\text{mh}} \equiv \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p dT}{T_2 - T_1} \quad (4.6)$$

เมื่อ “mh” คือค่าเฉลี่ยเจาะจงสำหรับคำนวณหา enthalpy จะได้

$$\frac{C_{pmh}}{R} = A + BT_{am} + \frac{C}{3}(4T_{am}^2 - T_1T_2) + \frac{D}{T_1T_2} \quad (4.7)$$

เมื่อ $T_{am} = \frac{(T_1 + T_2)}{2}$

ฉะนั้น ΔH จะคำนวณโดย

$$\Delta H = C_{pmh} (T_2 - T_1) \quad (4.8)$$

ตัวอย่างที่ 4.3 ให้คำนวณ ตัวอย่างที่ 4.2 โดยใช้สมการ (4.7)

วิธีทำ $T_{am} = (533.15 + 873.15)/2 = 703.15 \text{ K}$

จากสมการ (4.7)

$$\frac{C_{pmh}^{ig}}{R} = 1.702 + (9.081 \times 10^{-3})(703.1) - \frac{2.164 \times 10^{-6}}{3}$$

$$[(4)(703.15)^2 - (873.15)(533.15)] = 6.997$$

$$\therefore Q = \Delta H = (6.997)(8.314)(873.15 - 533.15) = 19780 \text{ J}$$

กรณีที่ให้คำนวณ T_2 เมื่อ T_1 และ Q หรือ ΔH กำหนดให้ ทำโดยใช้

$$T_2 = \frac{\Delta H}{C_{pmh}} + T_1 \quad (4.9)$$

แต่การหา C_{pmh} ต้องทราบ T_2 ฉะนั้นการคำนวณต้องใช้วิธี Iteration ระหว่างสมการ (4.7) และ (4.9)

ตัวอย่างที่ 4.4 ให้หาอุณหภูมิสุดท้ายเมื่อ $0.4 \times 10^6 \text{ Btu}$ ถ่ายเทให้ ammonia 25 lb-mole ที่มีอุณหภูมิเริ่มแรก 500° F ในกระบวนการ steady flow process ที่ 1 atm

วิธีทำ $\Delta H = \frac{Q}{n} = \frac{0.4 \times 10^6}{25} = 16000 \text{ Btu/lb-mole}$

จาก (4.9) โดยที่ C_{pmh} ให้มีหน่วยเป็น Btu/(mole R) ฉะนั้นหน่วยของเทอมแรกทางขวาจะเป็น R ให้เปลี่ยนโดยให้ T เป็น Kelvin จะให้

$$T_2 = \frac{\Delta H}{C_{pmh}^{ig}} + T_1 \quad (A)$$

จาก (4.7) แทนค่าคงที่จาก Table 4.1 จะได้

$$C_{pmh}^{ig} = R \left(3.578 + 3.20 \times 10^{-3} T_{am} - \frac{0.186 \times 10^5}{T_1 T_2} \right) \quad (B)$$

โดยที่ $R = 1.986 \text{ (Btu)/(lb-mole.R)}$

$$T_1 = \frac{500 + 459.67}{1.8} = 533.15 \text{ K}$$

$$T_{am} = \frac{533.15 + T_2}{2} \quad (C)$$

คำนวณโดย

1. สมมติ $T_2 \geq T_1$ แล้วหา T_{am} จาก (C) หา C_{pm}^{ig} จาก (B)
 2. หา T_2 จาก (A) แล้วเปรียบเทียบ T_2 กับค่า T_2 ที่แล้วถ้าเท่ากันก็ตอบไม่เท่ากันให้
 3. คำนวณ 1. โดยใช้ T_2 ที่คำนวณได้ใหม่แล้วคำนวณ 2
- ในที่สุดจะได้

$$T_2 = 1250.10 \text{ K} \quad \text{หรือ} \quad 1790.51^\circ\text{F}$$

กรณี Gas mixtures ที่มีองค์ประกอบคงที่ เช่น ก๊าซผสมมี A,B,C มี mole fraction คงที่ คือ y_A , y_B และ y_C ค่า molar heat capacity of mixture จะหาจาก

$$C_{pmixture}^{ig} = y_A C_P^{ig} + y_B C_{P_B}^{ig} + y_C C_{P_C}^{ig} \quad (4.10)$$

กรณีของเหลวและของแข็ง

ค่า C_p อาจหาในรูปสมการ (4.4) โดยค่าคงที่ A, B, C, D ของสารบางตัวให้ไว้ใน Tables 4.2 และ 4.3.

4.2 Heat Effects accompanying phase changes of Pure Substances

ได้แก่ latent heat of fusion และ latent heat of vaporization

latent heat ที่ทำให้เกิดการเปลี่ยน phase จะขึ้นกับอุณหภูมิเท่านั้น และมีความสัมพันธ์กับคุณสมบัติของระบบตัวอื่น ๆ โดยสมการเทอร์โมไดนามิกส์

$$\Delta H = T \Delta V \frac{dP^{\text{sat}}}{dT} \quad (4.11)$$

เมื่อเป็นกรณีสารบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ T

ΔH = latent heat

ΔV = การเปลี่ยนแปลงปริมาตรที่เกิดจากการเปลี่ยนเฟส

P^{sat} = ความดันไอ

จะเห็นว่าค่า ΔH อาจคำนวณจากข้อมูลความดันไอและปริมาตร

กรณีที่ไม่มีข้อมูลเพื่อคำนวณหา ΔH จากสมการ (4.11) จะมีวิธีการประมาณซึ่งการพัฒนาที่มีจุดประสงค์ 2 อย่าง

1. ทำนายความร้อนของการกลายเป็นไอที่จุดเดือดปกติ (normal boiling point)
2. ประมาณความร้อนของการกลายเป็นไอที่อุณหภูมิใดๆ จากค่าที่รู้ของอุณหภูมิค่าหนึ่ง

$$\frac{\Delta H_n / T_n}{R} = \frac{1.092 (\ln P_c - 1.013)}{0.930 - T_n} \quad (4.12)$$

เมื่อ T_n = จุดเดือดปกติ

ค่า $\Delta H_n / T_n$ จะมีหน่วยเท่ากับ R ฉะนั้นหน่วยจะกำหนดโดยค่า R

การประมาณ latent heat ของการกลายเป็นไอของเหลวบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจากค่าความร้อนแฝงที่ทราบที่ T หนึ่ง หาโดยสมการเสนอโดย Watson

$$\frac{\Delta H_2}{\Delta H_1} = \left(\frac{1 - T_{r2}}{1 - T_{r1}} \right)^{0.38} \quad (4.13)$$

ตัวอย่างที่ 4.5 กำหนดให้ latent heat of vaporization ของน้ำที่ 100°C เท่ากับ 2257 J/g ให้ประมาณ latent heat ที่ 300°C

วิธีทำ จาก Eq (4.13)

$$\frac{\Delta H_2}{\Delta H_1} = \left(\frac{1 - T_{r2}}{1 - T_{r1}} \right)^{0.38}$$

$$\Delta H_1 = 2257 \text{ J/g}$$

$$\Delta H_2 = \text{latent heat ที่ } 300^\circ\text{C}$$

$$T_{r1} = 373.15/647.1 = 0.577$$

$$T_{r2} = 573.15/647.1 = 0.886$$

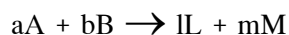
$$\therefore \Delta H_2 = (2257) \left(\frac{1 - 0.886}{1 - 0.577} \right)^{0.38} = (2257) (0.270)^{0.38} = 1371 \text{ J/g}$$

4.3 The Standard Heat of Reaction

reaction heat effects อันเนื่องมาจาก heat of reaction มักจะกำหนดเป็นผลของความร้อนเมื่อ products และ reactant มีอุณหภูมิเท่ากัน

heat of reaction ในการเผาไหม้มักจะหาจากเครื่องมือ เรียกว่า calorimeter นั่นคือจะให้เชื้อเพลิงผสมกับอากาศในกระบอกแล้วจุดให้ติดไฟ ปริมาณความร้อนที่คายออกมาจะถูกดูดโดยน้ำที่ล้อมรอบ ซึ่งคำนวณได้ กรณีนี้ ΔH จะเท่ากับ heat of reaction ($Q = \Delta H$)

พิจารณาสมการ



จะกำหนด standard state ของ reactants และ products เพื่อหา ΔH ซึ่งเท่ากับ Q

standard state ในบทนี้จะหมายถึง

1. ถ้าเป็นก๊าซ จะเป็นภาวะของสารบริสุทธิ์ที่เป็น ideal gas ที่ความดัน 1 bar หรือ 1 atm
2. ถ้าเป็นของเหลวหรือของแข็ง จะเป็นภาวะของของเหลวหรือของแข็งบริสุทธิ์ที่ความดัน 1 bar หรือ 1 atm

ค่า standard state จะกำหนดโดยเครื่องหมาย °

เมื่อกำหนด heat of reaction ให้จะเป็นของปฏิกิริยาที่กำหนดให้ เช่น



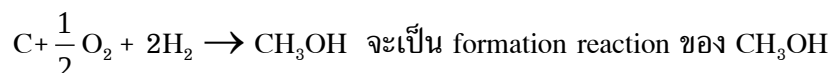
หรือ



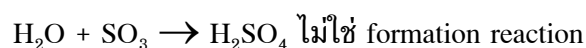
ฉะนั้น ΔH_{298}° จะหมายถึง heat of reaction ที่ standard state ที่อุณหภูมิ 298.15 K (25°C)

4.4 The Standard Heat of Formation

standard heats of reaction สามารถคำนวณได้จาก standard heats of formation
standard heat of formation คือ heat of reaction ของ compound 1 mole ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของธาตุ มักจะใช้สัญลักษณ์เป็น ΔH_{f298}° ซึ่งอุณหภูมิมักเลือกเป็น 25°C



แต่

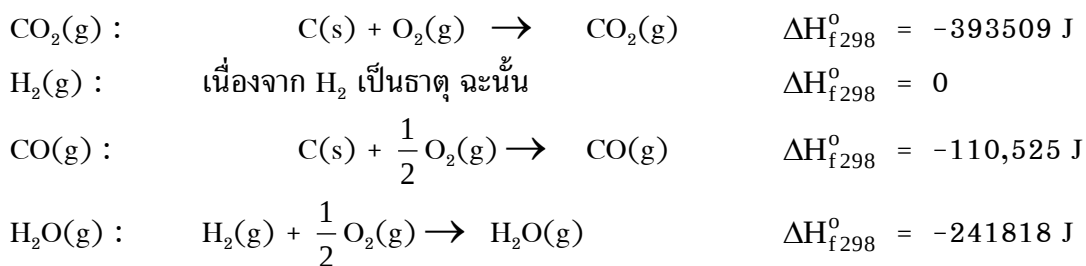


ค่า ΔH_{f298}° ของสารบางตัวแสดงใน Table 4.4 ซึ่งเขียนเป็น ΔH_{298}°

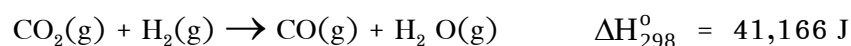
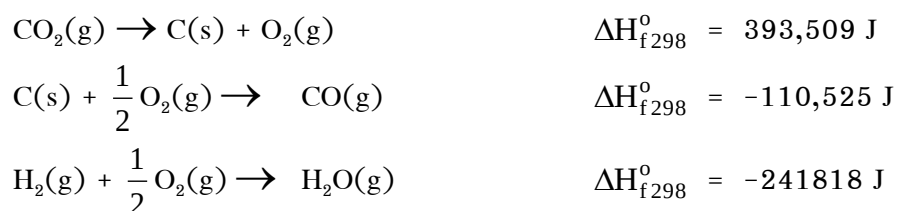
ΔH_{f298}° ของธาตุจะเป็นศูนย์

พิจารณาสมการ: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ที่ 25°C

standard heat of reaction จะหาโดย standard heat of formation เหล่านี้

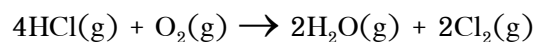


สมการเหล่านี้จะเขียนเป็น



จาก Table 4.4 จะเห็นว่าข้อแตกต่างของ standard heat of formation ของ gas กับ liquid เช่นของ H_2O จะเท่ากับ latent heat of vaporization ที่ 25°C นั่นเอง

ตัวอย่างที่ 4.6 ให้คำนวณ standard heat ที่ 25°C สำหรับปฏิกิริยา



วิธีทำ ΔH_{f298}° จาก table 4.4 คือ

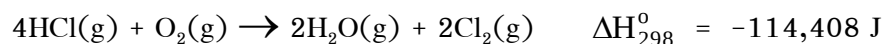
$$\text{HCl} : -92,307 \text{ J}$$

$$\text{H}_2\text{O} : -241,818 \text{ J}$$

ฉะนั้น

$$4\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \quad \Delta H_{298}^\circ = (4)(92,307)$$

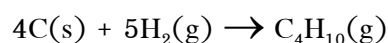
$$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_{298}^\circ = (2)(-241,818)$$



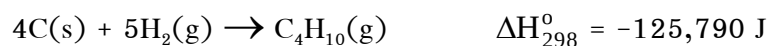
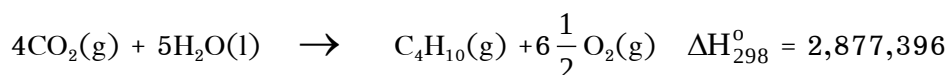
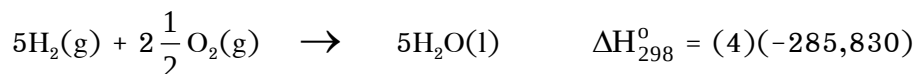
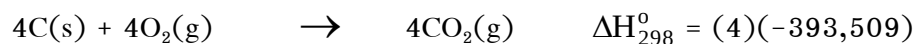
ข้อสังเกตคือ heat of formation จะเป็นส่วนหนึ่งของ heat of reaction แต่ heat of reaction อาจไม่ใช่ heat of formation

4.5 The Standard Heat of Combustion

combustion reaction นิยามว่าเป็นปฏิกิริยาระหว่างธาตุหรือสารประกอบและออกซิเจน เกิดเป็น combustion products ขึ้น ถ้าสารประกอบอินทรีย์ประกอบด้วย C, H และ O product จะเป็น CO_2 และ H_2O ซึ่งน้ำอยู่ในรูป vapor หรือ liquid ก็ได้

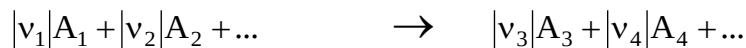


ในทางปฏิบัติทำไม่ได้ แต่เกิดจาก:-



4.6 Effect of Temperature on the Standard Heat of Reaction

สมการเคมีทั่วไปอาจเขียนเป็น



เมื่อ $|v_i|$ คือ stoichiometric coefficients (สัมประสิทธิ์ของสมการที่ทำปฏิกิริยาตามทฤษฎี)

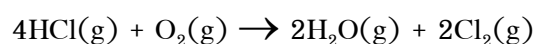
จะมีค่าเป็น + สำหรับ products และเป็น - สำหรับ reactants

v_i ที่มีเครื่องหมาย เรียก stoichiometric numbers

จะได้นิยามของ heat of reaction

$$\Delta H^\circ = \sum v_i \Delta H_{fi}^\circ \quad (4.15)$$

เช่น



สมการ (4.15) จะเขียนเป็น

$$\Delta H^\circ = 2 \Delta H_{\text{fH}_2\text{O}}^\circ - 4 \Delta H_{\text{fHCl}}^\circ$$

เมื่ออุณหภูมิต่างไปจาก 298.15 K heat of reaction ที่อุณหภูมิ T จะหาจาก

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_{\text{pmh}}^\circ (T - 298.15) \quad (4.18)$$

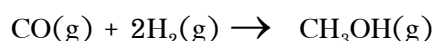
เมื่อ

$$\frac{\Delta C_{\text{pmh}}^\circ}{R} = \Delta A + (\Delta B) T_{\text{am}} + \frac{\Delta C}{3} (4T_{\text{am}}^2 - T_1 T_2) + \frac{\Delta D}{T_1 T_2} \quad (4.19)$$

เมื่อ $\Delta A = \sum v_i A_i$

และ $\Delta B, \Delta C, \Delta D$ ก็นิยามเช่นกัน

ตัวอย่างที่ 4.7 ให้คำนวณ standard heat ของ methanol-synthesis reaction ที่ 800°C



วิธีทำ

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_{\text{fCH}_3\text{OH}}^\circ - \Delta H_{\text{fCO}}^\circ - 2\Delta H_{\text{fH}_2}^\circ$$

จากสมการ (4.15) ที่ 25°C และข้อมูลจาก table 4.4

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -200,660 - (-110,525) - 0 = -90,135 \text{ J}$$

จากสมการ (4.18) จะต้องหา ΔC_{pmh}° ก่อน จาก Eq (4.19) โดยจัดเป็นตารางข้อมูลที่ต้องการคือ

i	V_i	A	$B \times 10^3$	$C \times 10^6$	$D \times 10^{-5}$
CH ₃ OH	1	2.211	12.216	-3.450	0.000
CO	-1	3.376	0.557	0.000	-0.031
H ₂	-2	3.249	0.422	0.000	0.083

$$\begin{aligned} \therefore \Delta A &= (1) A_{\text{CH}_3\text{OH}} + (-1)A_{\text{CO}} + (-2)A_{\text{H}_2} \\ &= (1)(2.211) - (3.376) - 2(3.249) = -7.663 \end{aligned}$$

คำนวณเช่นเดียวกันจะได้

$$\Delta B = 10.315 \times 10^{-3}$$

$$\Delta C = -3.450 \times 10^{-6}$$

$$\Delta D = -0.135 \times 10^{-5}$$

แทนค่าใน Eq. (4.19) เมื่อ $T_1 = 298.15 \text{ K}$ $T_2 = 1073.15 \text{ K}$ และ $R = 8.314 \text{ J/(mol.K)}$ จะได้

$$\Delta C_{pmh}^{\circ} = -17.330 \text{ J/K}$$

แทนใน Eq (4.18)

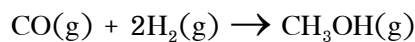
$$\begin{aligned} \Delta H_{1073}^{\circ} &= -90135 - (17.330)(1073.15 - 298.15) \\ &= -103,566 \text{ J} \end{aligned}$$

การหา ΔH_T° อาจหาอีกวิธีหนึ่งคือ

$$\Delta H_T^{\circ} = J + R \left[(\Delta A)T + \frac{\Delta B}{2}T^2 + \frac{\Delta C}{3}T^3 - \frac{\Delta D}{T} \right] \quad (4.22)$$

โดย J จะหาจาก (4.22) โดยแทนข้อมูลที่ $T = 298.15 \text{ K}$

ตัวอย่างที่ 4.8 ให้หาสมการ heat of reaction ในรูปของ function T จากปฏิกิริยา



วิธีทำ จากตัวอย่างที่ 4.7 ได้จาก ΔA , ΔB , ΔC และ ΔD แทนใน (4.22) จะได้

$$\Delta H_T^0 = J + 8.314 \left(-7.663 T + 5.408 \times 10^{-3} T^2 - 1.150 \times 10^{-6} T^3 + \frac{0.135 \times 10^5}{T} \right)$$

ที่ $T = 298.15$ ซึ่งจากตัวอย่างที่ 4.7 มี $\Delta H_{298}^0 = -90135$ แทนลงไปจะได้

$$J = -7529 \text{ J}$$

$\therefore$ สมการทั่วไปสำหรับคำนวณ ΔH_T^0 คือ

$$\Delta H_T^0 = -75259 - 63.710T + 44.962 \times 10^{-3} T^2 - 9.561 \times 10^{-6} T^3 + \frac{1.122 \times 10^5}{T}$$

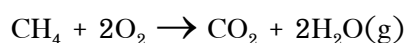
4.7 Heat Effects of Industrial Reactions

ในอุตสาหกรรมปฏิกิริยามักจะ

- ไม่ใช่ standard state
- reactants อาจมีไม่ตามสัดส่วนของ stoichiometric
- ปฏิกิริยาอาจไม่สมบูรณ์
- อุณหภูมิอาจแตกต่างจากตอนเริ่มต้น
- อาจมี inert species

ตัวอย่างที่ 4.9 ให้หาอุณหภูมิสูงสุดที่สามารถเป็นไปได้ โดยการเผาไหม้ methane กับ 20% excess air โดยทั้ง methane และ air เข้า burner ที่ 25°C

วิธีทำ ปฏิกิริยา คือ



โดยสมการ (4.15) จะมี

$$\Delta H_{298}^0 = -393,509 + (2)(-24,818) - (-74,520) = -802,625 \text{ J}$$

ต้องการหา T สูงสุดโดยจะสมมติเป็น adiabatic $Q = 0$ นั่นคือ $\Delta H = 0$

พิจารณา

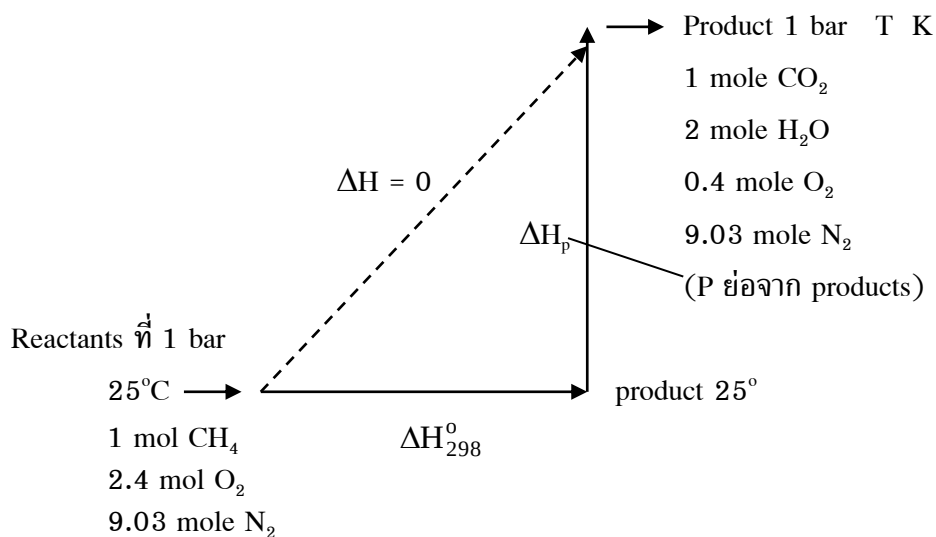
1 mole ของ methane

จะต้องใช้ $O_2 = 2.0 \text{ mol}$

โมล O_2 ที่เกิน $= (0.2)(2.0) = 0.4$

โมล N_2 เข้า $= (2.4)(79/21) = 9.03$

จะนี้อาจเขียนเป็น



$$\Delta H = \Delta H_{298}^0 + \Delta H_p = 0$$

$$\Delta H_{298}^0 = -802625 \text{ J}$$

$$\Delta H_p = \left(\sum n_i C_{p,mi}^0 \right) (T_2 - 298.15)$$

จากทั้ง 3 สมการจะได้

$$T_2 = \frac{802655}{\sum n_i C_{p,mi}^0} + 298.15 \quad (A)$$

จากสมการ (4.7) (ในกรณีนี้ $C = 0$) จะได้

$$\sum n_i C_{p,mi} = R \left(\sum n_i A_i + \left(\sum n_i B_i \right) T_{am} + \frac{\sum n_i D_i}{T_1 T_2} \right)$$

$$\begin{aligned}\sum n_i A_i &= (1)A_{\text{CO}_2} + (2)A_{\text{H}_2\text{O}} + (0.4)A_{\text{O}_2} + (9.03)A_{\text{N}_2} \quad (\text{ค่า } A \text{ จาก table 4.1}) \\ &= (1)(5.457) + (2)(3.470) + (0.4)(3.639) + (9.03)(3.280) \\ &= 43.489\end{aligned}$$

ในทำนองเดียวกัน

$$\begin{aligned}\sum n_i B_i &= 9.502 \times 10^{-3} \\ \sum n_i D_i &= -0.645 \times 10^5\end{aligned}$$

ดังนั้น

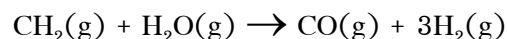
$$\sum n_i C_{\text{pmh},i}^0 = 8.314 \left(43.489 + 9.502 \times 10^{-3} T_{\text{am}} + \frac{-0.645 \times 10^5}{T_1 T_2} \right) \quad (\text{B})$$

$T_1 = 298.15$ การคำนวณหา T_2 จะใช้วิธี Iteration คือ

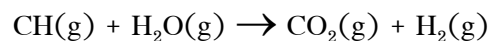
- สมมติ $T_2 \geq 298.15$ แทนใน (B) ได้ $\sum n_i C_{\text{pmh},i}^0$ แล้วแทนใน (A) จะได้ T_2
- คำนวณข้อ 1. ซ้ำๆ จนค่า T_2 คำนวณใหม่กับครั้งที่แล้วเท่ากัน

$$T_2 = 2066 \text{ K} \quad \text{หรือ} \quad 1793^\circ\text{C}$$

ตัวอย่างที่ 4.10 วิธีหนึ่งในการผลิต synthesis gas ($\text{CO} + \text{H}_2$) คือปฏิกิริยา

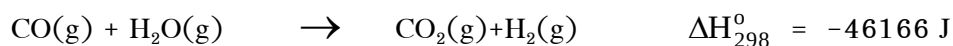
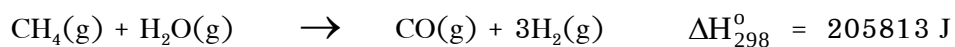


เกิดที่อุณหภูมิสูงที่ความดันบรรยากาศ ปฏิกิริยาอื่นข้างเคียงที่เกิดขึ้นคือ water-gas shift

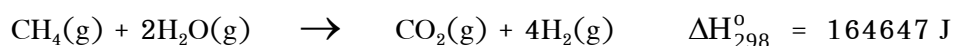


ถ้า reactants ป้อนด้วยอัตรา $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2:1$ และมี heat เข้า reactor เพื่อให้ product มีอุณหภูมิ 1300K CH_4 เปลี่ยนแปลงไปหมดและ product มี CO 17.4 mole% สมมติว่า reactants ถูกทำให้ร้อนก่อนและเข้า 600 K ให้หา heat ที่ต้องใส่ใน reactor

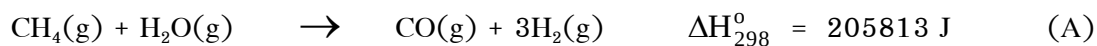
วิธีทำ ที่ 25°C คำนวณ standard heat of reaction โดยข้อมูลจาก Table 4.4 ได้



บวกสองสมการจะได้สมการที่สามคือ



เลือก 2 สมการคู่ใดก็ได้มาคิดในที่นี้จะเลือก



พิจารณา ป้อน 1 mol ของ CH_4 และ 2 mole ของ $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

ให้ CH_4 ทำปฏิกิริยา x mole สำหรับ Eq (A)

CH_4 ทำปฏิกิริยา 1-x mole สำหรับ Eq (B)

จะได้ products สำหรับปฏิกิริยาดังนี้

$\text{CO} : x$

$\text{H}_2 : 3x + 4(1-x) = 4-x$

$\text{CO}_2 : 1-x$

$\text{H}_2\text{O} : 2-x-2(1-x) = x$

รวม 5 mole ของ products

จากโจทย์ product มี $\text{CO} = 17.4\%$

$$\therefore 0.174 = \frac{x}{5} \Rightarrow x = 0.870$$

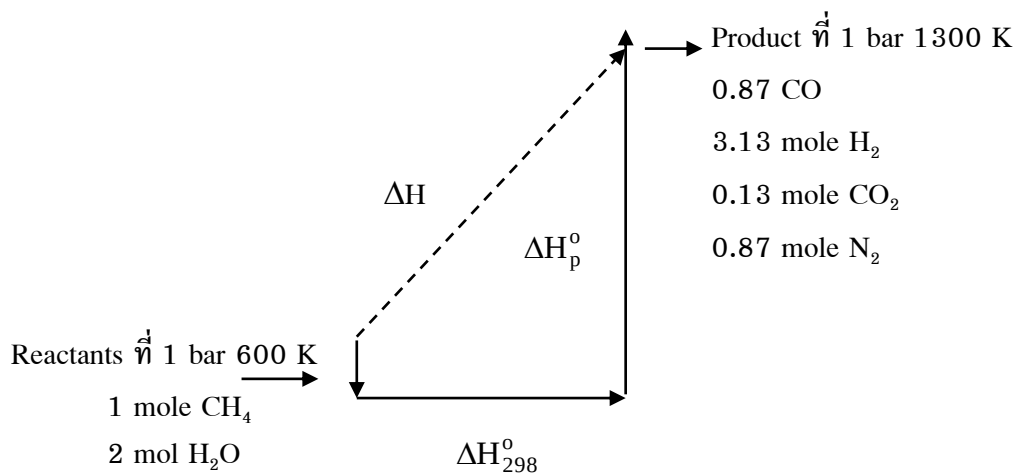
จะได้ products เป็น

moles $\text{CO} = x = 0.870$

moles $\text{H}_2 = 4-x = 3.13$

moles $\text{CO}_2 = 1-x = 0.13$

moles $\text{H}_2\text{O} = x = 0.870$



$$\Delta H = \Delta H_R^0 + \Delta H_{298}^0 + \Delta H_p^0$$

$$\Delta H_{298}^0 = (0.87)(205813) + (0.13)(164647) = 200461 \text{ J}$$

ΔH_R^0 คือ enthalpy ที่ reactant ลดความเย็นจาก 600K $\rightarrow$ 298.15 K

$$\Delta H_R^0 = \left(\sum n_i C_{pmhi}^0 \right) (298.15 - 600)$$

ค่า C_{pmhi}^0 หาจากสมการ (4.7) คือ

$$\frac{C_{pmh}^0}{R} = A + B T_{am} + \frac{C}{3} (4T_{am}^2 - T_1 T_2) + \frac{D}{T_1 T_2}$$

จะได้

$$\Delta H_R^0 = [(1)(44.026) + (2)(34.826)](-301.35) = -34314 \text{ J}$$

ΔH_p^0 คือ enthalpy ของ products ที่ทำให้ร้อนจาก 298.15 $\rightarrow$ 1300 K หาโดย

$$\Delta H_p^0 = \left(\sum n_i C_{pmhi}^0 \right) (1300 - 298.15)$$

C_{pmhi}^0 หาจากสมการ (4.7) จะได้

$$\begin{aligned} \Delta H_p^0 &= [(0.87)(31.702) + (3.13)(29.994) + (0.13)(49.83) \\ &\quad + (0.87)(38.742)](1001.85) \\ &= 161944 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta H = -34314 + 200461 + 161944 = 328091 \text{ J}$$

ถ้า process เป็น steady flow ซึ่งไม่มี W_s , ΔZ และ $\Delta u^2/2$ จะได้

$$Q = \Delta H = 328091 \text{ J}$$

ตัวอย่างที่ 4.11 Boiler ใช้ high-grade fuel oil (H-C) มี standard heat of combustion 43515 J/g ที่ 25°C โดยมี $\text{CO}_2(\text{g})$ และ $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ เป็น products อุณหภูมิของ fuel และ air เข้าที่ 25°C สมมติว่าอากาศไม่มีความชื้น flue gases ที่ได้ออกมามีอุณหภูมิ 300°C มี CO_2 11.2%, CO 0.4%, O_2 6.2% และ N_2 82.2% โดยน้ำที่ได้จากปฏิกิริยาไม่ได้วิเคราะห์ให้คำนวณหา fraction ของ heating value ของน้ำมันที่ถ่ายเทในรูปของความร้อนให้ boiler

วิธีทำ พิจารณา 100 mol ของ dry flue gases ฉะนั้น

CO_2	11.2 mol
CO	0.4
O_2	6.2
N_2	82.2
รวม	100 mol

อากาศมี O_2 21% และ $\text{N}_2 = 79\%$

$$\therefore \text{moles } \text{O}_2 \text{ เข้ากับอากาศ} = (82.2) (21/79) = 21.85$$

$$\text{moles } \text{O}_2 \text{ ที่มีอยู่ใน dry flue gases} = 11.2 + \frac{0.4}{2} + 6.2 = 17.60$$

$$\therefore \text{moles ของ } \text{O}_2 \text{ ที่ทำปฏิกิริยาเกิดน้ำ} = (21.85 - 17.60)$$

$$\therefore \text{H}_2\text{O เกิดขึ้น} = (21.85 - 17.60) (2) = 8.50$$

$$\text{mol H}_2 \text{ ใน fuel} = \text{mole ของน้ำที่เกิด} = 8.50$$

ปริมาณ C ใน fuel หาโดย C-balance คือ

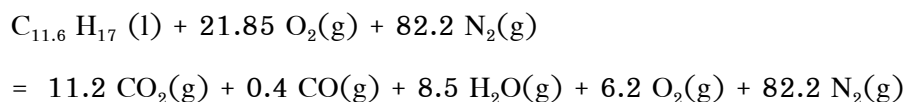
$$\begin{aligned} \text{mole C ใน flue gases} &= \text{moles C ใน fuel} \\ &= 11.2 + 0.4 = 11.60 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{มวลของ fuel ที่เผาไหม้} &= \text{มวลของ C} + \text{มวลของ H} \\ &= (8.50) (2) + (11.6) (12) = 156.2 \text{ g} \end{aligned}$$

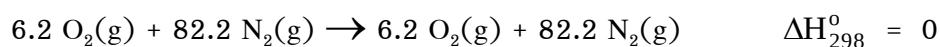
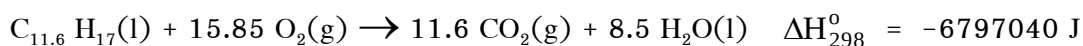
$$\text{จากโจทย์ } \therefore \Delta H_{298}^\circ = (-43,515) (156.2) = -6797040 \text{ J}$$

แต่อย่างไรก็ตาม ปฏิกริยาจริง ๆ จะไม่สมบูรณ์ และ H_2O ที่เกิดขึ้นมา จะอยู่ในรูปไอน้ำมากกว่าของเหลว

∴ จาก g-atom ของ H (2×8.5) และ C (11.6) เชื้อเพลิงจะมีสูตร $\text{C}_{11.6} \text{H}_{17}$ เขียนเป็นสมการได้

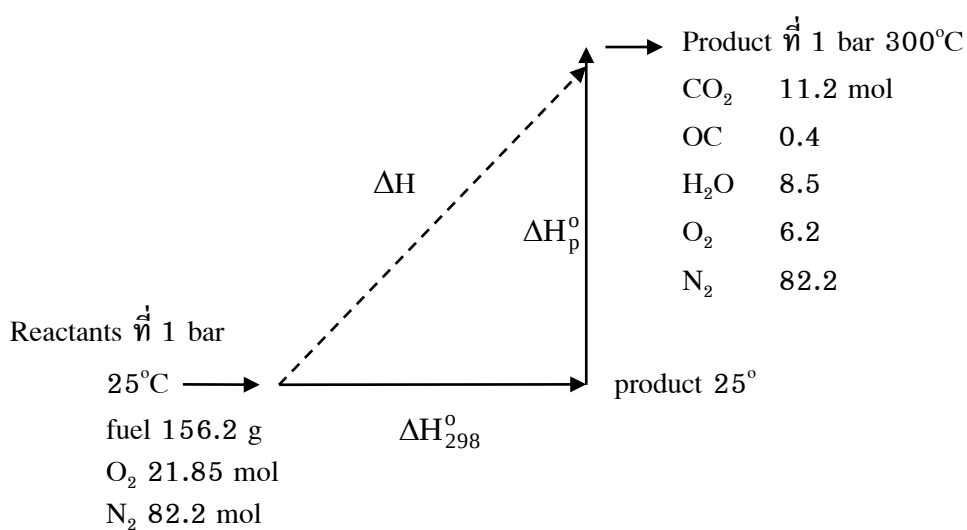


สมการข้างบนนี้ จะได้จากสมการต่อไปนี้บวกกัน ซึ่งแต่ละสมการจะทราบ ΔH_{298}°



รวมกันจะได้

$$\Delta H_{298}^\circ = -6309,744 \text{ J}$$



$$\therefore \Delta H = \Delta H_{298}^\circ + \Delta H_p^\circ$$

หา ΔH_p^0 ซึ่งทำให้ product มีอุณหภูมิเพิ่มจาก 25°C ไปเป็น 300°C ($= 573.15\text{ K}$)

$$\begin{aligned}\Delta H_p^0 &= \left(\sum n_i C_{p,hi}^0 \right) (573.15 - 298.15) \\ &= [(11.2) (43.675) + (0.4) (29.935) + (8.5) (34.690) \\ &\quad + (6.2) (30.983) + (82.2) (29.612)] (573.15 - 298.15) \\ &= 941,105 \text{ J}\end{aligned}$$

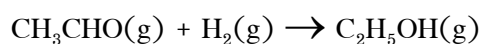
(หมายเหตุค่า $C_{p,hi}^0$ มาจากสมการ 4.7)

$$\text{ดังนั้น } Q = \Delta H = -6,309,744 + 941,105 = -5,368,640 \text{ J}$$

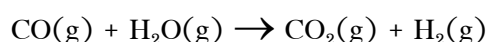
$$\begin{aligned}\therefore \text{Fraction ของ heating value ของ oil ที่ถ่ายเทให้ boiler} &= \frac{5,368,640}{6,797,040} \times 100 \\ &= 79.0\%\end{aligned}$$

บทฝึกหัดบทที่ 4

- 4.1 จะต้องใช้ความร้อนที่ปริมาณเท่าใด เพื่อให้ ethylene 10 mole อุณหภูมิเพิ่มจาก 200°C ไปเป็น 1100°C ที่ความดันประมาณบรรยากาศใน steady-flow heat exchanger.
- 4.2 อุณหภูมิสุดท้ายจะเป็นเท่าใด เมื่อความร้อนปริมาณ 1100 kJ ถ่ายเทให้กับ SO₂ 30 mole ที่มีอุณหภูมิเริ่มต้นที่ 300°C ใน steady-flow heat exchanger ที่ความดันประมาณหนึ่งบรรยากาศ.
- 4.3 ถ้า 9.91 m³/s ของอากาศที่ 25°C และความดันบรรยากาศ ถูกทำให้ร้อนเบื้องต้นสำหรับกระบวนการเผาไหม้ไปที่ 435°C ให้หาอัตราความร้อนที่ถ่ายเท ($\dot{Q}$)
- 4.4 ให้หา standard heat of reaction ที่ 25°C ของปฏิกิริยา



- 4.5 จากข้อ 4.4 ให้หา standard heat of reaction ที่ 400°C
- 4.6 ให้คำนวณหา theoretical flame temperature เมื่อ methane ที่ 25°C เผาไหม้กับ
- (a) อากาศที่ stoichiometric amount (ปริมาณที่ต้องใช้ตามสูตรของสมการปฏิกิริยาเคมี)
 - (b) 100% excess air ที่ 25°C
 - (c) 50% excess air เมื่อถูกทำให้ร้อนไปที่ 500°C ก่อน
- 4.7 ก๊าซแอมโมเนียเข้า reactor ในโรงงานผลิต nitric acid โดยผสมกับอากาศแห้งที่ปริมาณเกิน 25% ที่ต้องการในการทำปฏิกิริยาให้สมบูรณ์กับแอมโมเนียไปเป็น nitric oxide และไอน้ำ ถ้าก๊าซเข้า reactor ที่ 85°C และการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 85% และถ้า reactor ทำงานแบบ adiabatic อุณหภูมิของก๊าซที่ออกจาก reactor จะเป็นเท่าใด ถ้าสมมุติว่าก๊าซที่ได้เป็น ideal gas
- 4.8 เชื้อเพลิงประกอบด้วย 75 mole% ของ ethane และ 25 mole% ของ methane เข้าเตาเผาพร้อมกับ 100% excess air ที่ 25°C ถ้าความร้อน 10⁶ kJ/kg-mole ของเชื้อเพลิงถ่ายเทไป boiler tubes ในเตาเผา ให้คำนวณหาอุณหภูมิของก๊าซที่ออกจากเตาเผา สมมติว่าการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงเกิดขึ้นสมบูรณ์
- 4.9 Hydrogen ผลิตโดยปฏิกิริยา



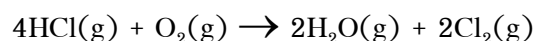
ก๊าซที่เข้า reactor ประกอบด้วย 40 mole% ของ CO และ 60 mole% ของไอน้ำ มีอุณหภูมิ 150°C และความดันบรรยากาศ ถ้าไอน้ำทำปฏิกิริยาแค่ 60% ไปเป็น H₂ และถ้าก๊าซหลังเกิดปฏิกิริยาออกจาก reactor ที่ 450°C ให้หาปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทออกจาก reactor

4.10 Propane เปลี่ยนไปเป็น ethylene และ methane ในกระบวนการ thermal cracking โดยปฏิกิริยา



Propane เข้า cracker ที่ 200°C ด้วยอัตรา 1.25 kg/s และความร้อนที่ถ่ายเทเข้า reactor (หรือ cracker) ด้วยอัตรา $3,200 \text{ kJ/s}$ ถ้า propane เปลี่ยนแปลงเนื่องจากปฏิกิริยาเท่ากับ 60% ให้หาอุณหภูมิของก๊าซผสมที่ออกจาก cracker

4.11 Chlorine ผลิตโดยปฏิกิริยา



ก๊าซที่เข้า reactor ประกอบด้วย 67 mole% ของ HCl, 30 mole% ของ O_2 และ 3 mole% ของ N_2 และเข้าที่อุณหภูมิ 500°C ถ้า HCl เกิดปฏิกิริยา 75% และกระบวนการเป็นแบบ isothermal ให้หาความร้อนที่ถ่ายเทออกจาก reactor ต่อหนึ่ง mole ของก๊าซผสมที่เข้า reactor

4.12 กระบวนการสำหรับผลิต 1,3 butadiene เกิดจากปฏิกิริยา catalytic dehydrogenation ของ 1-butane ตามปฏิกิริยา



เพื่อกำจัดปฏิกิริยาข้างเคียง 1-butane ก่อนเข้าทำปฏิกิริยา จึงทำให้เจือจางด้วยไอน้ำในอัตราส่วน 12 mole ของไอน้ำต่อ 1 mole ของ 1-butane ปฏิกิริยาเกิดแบบ isothermal ที่ 500°C โดยที่อุณหภูมินี้ 1 butane 30% จะถูกเปลี่ยนไปเป็น 1,3-butadiene ให้คำนวณหาปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทเข้า reactor ต่อ 1 mole ของ 1-butane ที่เข้า และเนื่องจากปฏิกิริยาเกิดที่ความดันบรรยากาศ ฉะนั้นก๊าซจึงสมมติว่าเป็น ideal gases ได้