

제 9장 반응 공정의 수치

-반응식: $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(v)$

-반응에 필요한 화학결합의 깨짐과 생성:

- 3개의 화학 결합 깨짐: 2개의 수소 원자간 결합, 1개의 산소원자간 결합.

-4개의 화학 결합 형성: 4개의 수소 - 산소 간 결합.

-결합을 깨는데 필요한 에너지 보다 결합 형성 시 방출 에너지가 큼.

-방출에너지 = 250 kJ/mol of water formed

-알짜(net)방출에너지 제거하지 않으면 반응기 온도는 수천 도 로 상승.

- 분자 간 반응:

1) 반응물의 화학결합 깨짐에 에너지 소요됨.

2) 생성물의 화학결합 형성 시 에너지 방출.

3) 1) - 2) 의 차이가 - 면 발열 반응, + 면 흡열 반응.

-화학 반응과 관련된 내부에너지와 엔탈피 변화:

- 화학 공정 설계와 운전에 중요한 역할.

- 흡열 반응(endothermic) : 반응 온도 유지에 필요한 열 공급 필요.

열 공급은 이윤 창출에 영향 미침.

- 발열 반응(exothermic) : 온도 유지 위해 열 제거 필요.

안전과 제품 품질에 영향 미침.

-반응기 열 수지 :

- 적정 조건 운전에 필요한 열 공급량, 제거량 산출.

- 반응 엔탈피 변화 계산.

- 반응 공정 에너지 수지에 반응 엔탈피 결합.

1절 학습개요

- 반응열
- Hess의 법칙
- 생성열
- 연소열
- 에너지 수지식
- 연료와 연소

2.1절 학습목표

- 반응열 종류 및 Hess의 법칙에 대한 이해
- 화학 반응을 수반하는 엔탈피 변화 계산 방법 이해
- 반응 공정에서의 에너지 수지식 작성 요령 습득

2.2절 학습 목적

- After completing this chapter, you should be able to do the following:
 - Explain in your own words the concepts of heat of reaction ; exothermic and endothermic reactions; heat of formation; combustion; heat of combustion; standard heats of formation, combustion, and reaction; heating value of a fuel ; adiabatic flame temperature ; ignition temperature ; ignition lag ; lower and upper flammability limits and flash point of a fuel ; a flame ; blue and yellow flames ; flashback ; and detonation.

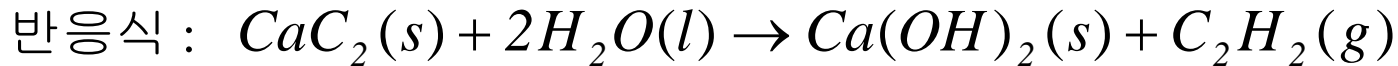
- Given (a) the amount of any reactant consumed or any product generated in a reaction at a given temperature and pressure and (b) the heat of the reaction of the reaction at that temperature and pressure, calculate the total enthalpy change.
- Determine a heat of reaction from heats of other reactions using Hess's law. Determine standard enthalpies and internal energies of reaction from known standard heats of formation and heats of combustion.

–Write and solve an energy balance on a chemical reactor using either the heat of reaction method (taking reactant and product species as references for enthalpy calculations) or the heat of formation method (taking elemental species as references) , and specify which method is preferable for a given process. Write the process path implicitly adopted when each method is used.

- Solve reactive-system energy balance problems for (a) the heat transfer required for specified inlet and outlet conditions, (b) the outlet temperature corresponding to a specified heat input (e.g., for an adiabatic reactor), and (c) the product composition corresponding to a specified heat input and a specified outlet temperature.
- Solve energy balance problems for processes involving solutions for which heats of solution are significant.
- Convert a higher heating value of fuel to a lower heating value and vice versa.

3절 학습내용

1. 반응열(Heat of Reaction)



- Stoichiometric quantities of reactants : molar amounts of reactants = stoichiometric coefficients
 - Stoichiometric quantities : CaC_2 (calcium carbide)= 1 mol, H_2O = 2 mol
 - 양론량으로 공급, 반응 완결 시 : 생성물의 생성량은 양론량 만큼 생성.
- 반응열 (반응 엔탈피)
 - 양론량 반응물이 일정 온도, 압력 하에서 반응이 완결되어 동일한 온도, 압력 하에서 생성물이 생성된 공정에 대한 엔탈피 변화량.
 - $25^\circ C$, 1 기압 하의 위 반응식의 반응열 :
$$\Delta \hat{H}_r(25^\circ C, 1 \text{ atm}) = -125.4 \text{ kJ / mol}$$
 - $H_{products} - H_{reactants} = -125.4 \text{ kJ}$

반응식 : $2A + B \rightarrow 3C : \Delta\hat{H}_r(100^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = -50 \text{ kJ} / \text{mol}$

- 주어진 $\Delta\hat{H}_r$: 각 각의 물질 양론량에 적용되는 반응열.
- 주어진 반응에 대한 엔탈피 변화:

$$- \frac{-50 \text{ kJ}}{2 \text{ mol } A \text{ consumed}} = \frac{-50 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } B \text{ consumed}} = \frac{-50 \text{ kJ}}{3 \text{ mol } C \text{ generated}}$$

- 100°C , 1 기압 하에서 150 mol C/s 생성 반응의 엔탈피

변화량 : $\Delta\dot{H} = \left(\frac{-50 \text{ kJ}}{3 \text{ mol } C \text{ generated}} \right) \left(\frac{150 \text{ mol } C \text{ generated}}{s} \right) = -2500 \text{ kJ} / s$

- 일반적 엔탈피 변화량:

- ν_A : 반응물 혹은 생성물 A의 양론 계수

- $n_{A,r}$: 온도 T, 압력 P에서 소모되거나 생성된 A의 몰수.

- 엔탈피 변화량: $\Delta H = \frac{\Delta\hat{H}_r(T,P)}{|\nu_A|} n_{A,r}$

- 반응 진행도(extent of reaction), ξ 사용 표기: $\xi = \frac{|n_{A,out} - n_{A,in}|}{|\nu_A|} = \frac{n_{A,r}}{|\nu_A|}$

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

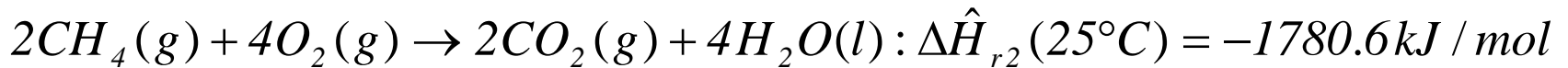
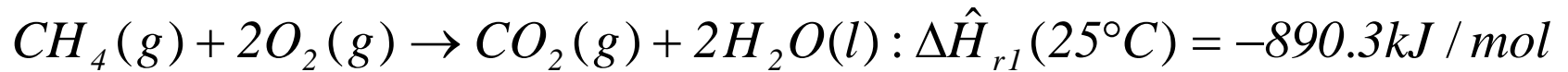
반응열과 관련된 용어 정의와 특성

▶ 반응열 ($\Delta\hat{H}_r$) :

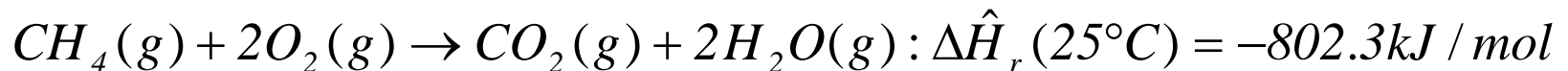
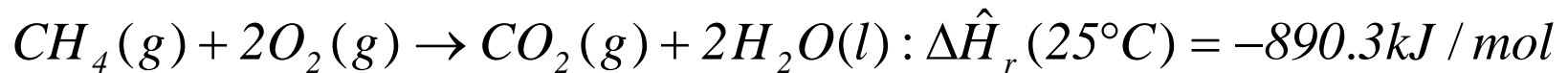
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{발열 반응} : \Delta\hat{H}_r(T) < 0 \\ \text{흡열 반응} : \Delta\hat{H}_r(T) > 0 \end{array} \right.$$

▶ 낮은 압력에서 $\Delta\hat{H}_r$ 은 압력에 무관.

▶ 반응식의 양론적 표현에 따라 $\Delta\hat{H}_r$ 의 값이 달라짐.



▶ $\Delta\hat{H}_r$ 은 반응물과 생성물의 응집 상태 (기체, 액체, 고체) 에 따라 변함.

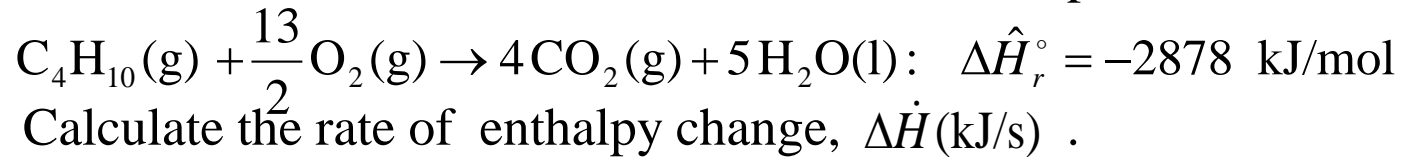


▶ 표준 반응열 $\Delta\hat{H}_r(T, P)$: 기준 온도와 압력 ($25^\circ C, 1 \text{ atm}$)에서의 반응열.

▶ 예제 9.1-1 : 다음 쪽 참조.

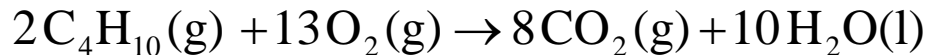
Ex 9.1-1 Calculation of Heats of Reaction

1. The standard heat of the combustion of n-butane vapor is



If $\text{CO}_2 = 2400 \text{ mol/s}$, $T=25^\circ\text{C}$

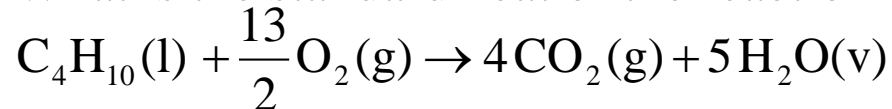
2. What is the standard heat reaction



Calculate $\Delta\dot{H}$, if $\text{CO}_2 = 2400 \text{ mol/s}$, $T=25^\circ\text{C}$

3. Heats of vaporization of n-butane =19.2 kJ/mol, those of water = 44.0kJ/mol.

What is the standard heat of the reaction



Calculate $\Delta\dot{H}$, if $\text{CO}_2 = 2400 \text{ mol/s}$, $T=25^\circ\text{C}$

Solution

1. From Equation 9.1-3,

$$\dot{\xi} = \frac{(\dot{n}_{\text{CO}_2})_r}{|\nu_{\text{CO}_2}|} = \frac{2400 \text{ mol/s}}{4} = 600 \text{ mol/s}$$

$$\text{Eq.9.1-4} \Rightarrow \Delta \dot{H} = \dot{\xi} \Delta \hat{H}_r^\circ = \left(600 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \right) \left(-2878 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = \boxed{-1.73 \times 10^6 \text{ kJ/s}}$$

2. Since doubling the stoichiometric coefficient of a reaction must double the heat of reaction,

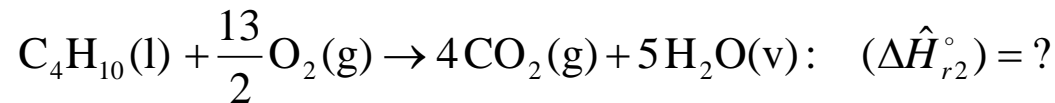
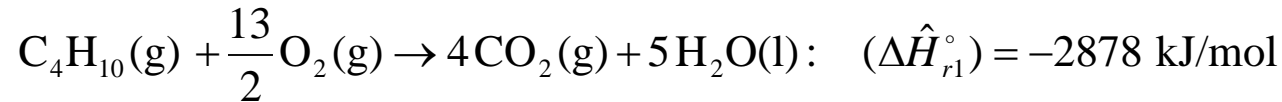
$$\Delta \hat{H}_{r2}^\circ = 2 \Delta \hat{H}_{r1}^\circ = 2(-2878 \text{ kJ/mol}) = \boxed{-5756 \text{ kJ/mol}}$$

From Eq. 9.1-3,

$$\dot{\xi} = \frac{(\dot{n}_{\text{CO}_2})_{\text{out}}}{|\nu_{\text{CO}_2}|} = \frac{2400 \text{ mol/s}}{8} = 300 \text{ mol/s}$$

$$\text{Eq.9.1-4} \Rightarrow \Delta \dot{H} = \dot{\xi} \Delta \hat{H}_r^\circ = \left(300 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \right) \left(-5756 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = \boxed{-1.73 \times 10^6 \text{ kJ/s}}$$

3. Compare the two reactions:



Since $\Delta\hat{H}_r = H_{\text{products}} - H_{\text{reactants}}$,

$$\begin{aligned}(\Delta\hat{H}_{r2}^\circ) &= (\Delta\hat{H}_{r1}^\circ) + 5(\Delta\hat{H}_v)_{\text{H}_2\text{O}} + (\Delta\hat{H}_v)_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \\ &= [-2878 + 5(44.0) + 19.2]\text{kJ/mol} = \boxed{-2639\text{ kJ/mol}}\end{aligned}$$

$$\Delta\dot{H} = \dot{\xi}\Delta\hat{H}_{r2}^\circ = \left(600\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right)\left(-2639\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = \boxed{-1.58 \times 10^6\text{ kJ/s}}$$

➤ 반응이 일정 부피의 닫힌 반응기에서 진행될 경우 : 반응 내부 에너지

$$\Delta \hat{U}_r(T) = U_{products} - U_{reactants}$$

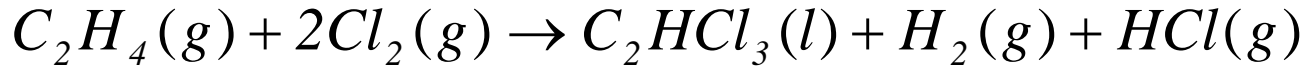
- 반응물, 생성물 중 기체와 비교하여 액체, 고체 부피 무시될 경우의
반응 내부 에너지와 반응열 관계: 예제 9.1-2 참조(다음 쪽 설명)

$$\Delta \hat{U}_r(T) = \Delta \hat{H}_r(T) - RT \left(\sum_p |\nu_i| - \sum_r |\nu_i| \right)$$

- 반응물, 생성물 중 기체가 없는 경우 반응 내부 에너지와 반응열 관계:

$$\Delta \hat{U}_r = \Delta \hat{H}_r$$

예제 9.1-2 : 내부 반응 에너지 산출.



$$\Delta \hat{H}_r^\circ = -420.8 \text{ kJ/mol} \quad , \quad \text{내부반응에너지, } \Delta \hat{U}_r^\circ \quad ?$$

풀이) 양론식으로부터

$$\sum v_i(\text{product gases}) = 1 + 1 = 2$$

$$\sum v_i(\text{reactant gases}) = 1 + 2 = 3$$

$$\Delta \hat{U}_r(T) = \Delta \hat{H}_r(T) - RT \left(\sum_p |v_i| - \sum_r |v_i| \right)$$

$$\Delta \hat{U}_r(T) = \Delta \hat{H}_r(T) - RT(2 - 3)$$

$$= -420.8 \text{ kJ/mol} - \left(\frac{8.314 \text{ J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) (298 \text{ K}) (-1) \left(\frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \right)$$

$$= -418.3 \text{ kJ/mol}$$

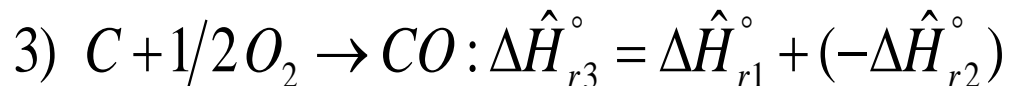
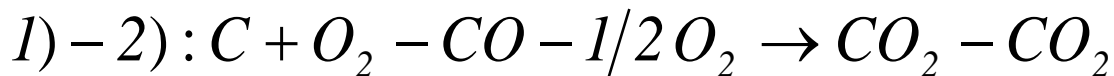
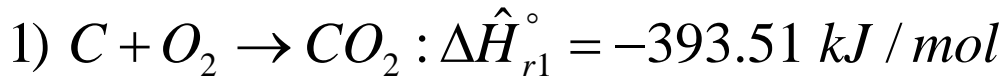
2. 반응열의 측정과 계산: Hess의 법칙

-반응열 측정 장치 : calorimeter

- 단열 용기 내의 유체에 밀폐반응기 위치.
- 반응 후 액체 온도 변화 측정, 반응 열 산출.
- 반응물과 생성물의 열용량과 측정된 열로부터 표준 반응열 계산.

$C(s) + 1/2 O_2(g) \rightarrow CO(g)$ 반응의 표준 반응열 계산.

-직접 측정 어려움. 여러 반응 경로 거쳐 최종 반응 생성물이 CO가 되도록 반응 합성하여 표준 반응열 결정.

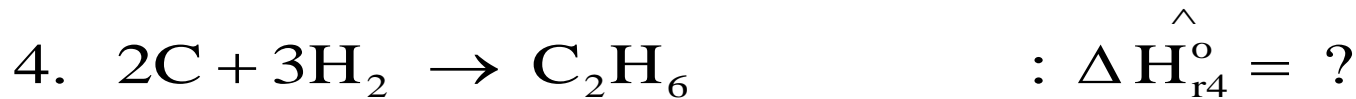
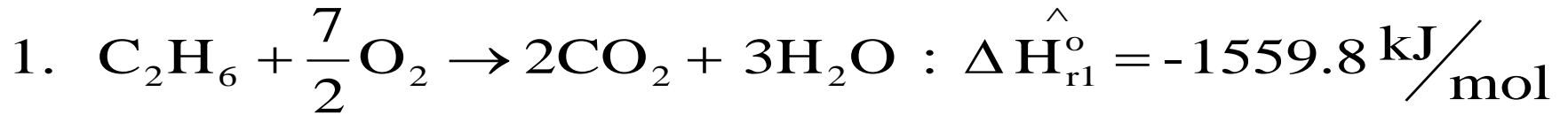


$$\Delta \hat{H}_{r3}^\circ = (-393.51 + 282.99) \text{ kJ / mol} = -110.52 \text{ kJ / mol}$$

Hess 의 법칙

- 반응 1에 대한 양론식이 반응 2, 3,...등의 양론식의 대수 조작(상수곱하기, 더하기, 빼기) 으로 얻을 수 있으면, 반응2, 3,...에 대한 표준 반응열에 대하여 동일한 대수 조작으로 반응 1 에 대한 표준반응열을 얻을 수 있다는 법칙.
- 엔탈피는 상태 함수이므로 처음과 나중의 상태만 같으면 엔탈피의 차이는 반응 경로에 상관없이 일정함.
- 예제 9.2-1 참조 : 다음 쪽

Ex. 9.2-1 : 다음의 실험결과로부터 $\Delta \hat{H}_{r4}^{\circ}$ 의 값을 구하시오.



풀이) Hess

$$\Delta \hat{H}_{r4}^{\circ} = 2\Delta \hat{H}_{r2}^{\circ} + 3\Delta \hat{H}_{r3}^{\circ} - \Delta \hat{H}_{r1}^{\circ} = -84.6 \text{ kJ/mol}$$