13

Oppsummering

Tillegg til kompendium i Prosessteknikk
Sigurd Skogestad
29 Apr 1998

Som nevnt er det viktigste i dette faget er balanseprinsippet anvendt på

- masse totalt
- masse (mol) komponent (inkl. støkiometri og litt kinetikk)
- energi

Her er en del ting å merke seg:

1. Indre energi U [J] er en tilstandsfunksjon. For en *ideell gass* er indre energi kun en funksjon av temperaturen, $dU = C_V dT$.
2. Entalpi $H = U + pV$ [J] er også en tilstandsfunksjon. For en *ideell gass* er entalpien kun en funksjon av temperaturen og $dH = C_P dT$.
3. På molbasis gjelder for en ideell gass

$$C_P = C_V + R \quad [J/mol, K]$$

   (Dette følger fordi for 1 mol ideell gass er $d(pV) = d(RT) = RdT$.)
4. Merk: Egentlig er varmekapasiteten er definert som varmemengden som må tilføres et lukket system for å øke temperaturen 1 grad ved en reversibel prosess (dvs. samme varmemengde vil frigjøres ved avkjøling 1 grad). Ved oppvarming under *konstant volum* definerer vi da

$$C_V \triangleq \left(\frac{\partial Q^{rev}}{dT}\right)_V \quad [J/K]$$

   For et lukket system med konstant volum fås fra energibalansen (1.lov; $dU = \delta Q + \delta W$) at $dU = \delta Q$ som gir følgende alternative (ekvivalente) definisjon

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{dT}\right)_V \quad [J/K]$$

Ved oppvarming under *konstant trykk* definerer vi tilsvarende

$$C_V \triangleq \left(\frac{\partial Q^{rev}}{dT}\right)_p \quad [J/K]$$

For et lukket system med konstant trykk fås fra energibalansen $dU = \partial Q - pdV$, dvs. $dH = dU + pdV = \partial Q$ som gir følgende alternative (ekvivalente) definisjon

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{dT}\right)_p \quad [J/K]$$

5. Energibalansen for et lukket system der vi neglisjerer endringer i kinetisk og potensiell energi (termodynamikkens 1. lov) er

$$\Delta U = Q + W \tag{13.1}$$

der $\Delta U = U_2 - U_1$ er forskjellen i indre energi mellom de tilstanden tidspunkt t_1 og t_2.
6. Tilført varme Q og tilført arbeide W er *ikke* tilstandsfunksjoner, men *summen* er altså entydig bestemt av de to tilstandene, see (13.1).
7. Arbeidet W kan skrives som $W = W_{pV} + W_s$ der W_{pV} er er arbeide knyttet til volumendringer og W_s er akselarbeide. For et lukket system er pV-arbeidet for reversible volumendringer gitt ved $\delta W_{pV} = -pdV$ [J], og vi får

$$W_{pV} = -\int_{V_1}^{V_2} pdV$$

8. For et åpent system (kontinuerlig prosess) gjelder følgende generaliserte versjon av termodynamikkens 1. lov (energibalansen) i (13.1) :

$$U_2 - U_1 = U_{inn} - U_{ut} + Q + W \tag{13.2}$$

der $W = W_{pV} + W_s$. Her inngår i W_{pV} også det pV-arbeidet som strømmene utfører pga. sitt volum, dvs.

$$W_{pV} = p_{inn}V_{inn} - p_{ut}V_{ut} - \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

Her er ifølge definisjonen av entalpi

$$H_{inn} = U_{inn} + p_{inn}V_{inn}$$

$$H_{ut} = U_{ut} + p_{ut}V_{ut}$$

og energibalansen for et åpent system kan skrives

$$U_2 - U_1 = H_{inn} - H_{ut} + Q + W_s - \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

9. For et åpent stasjonært system (kontinuerlig prosess uten akkumulering) er $U_1 = U_2$ og $V_1 = V_2$ og energibalansen blir

$$H_{ut} - H_{inn} = Q + W_s$$

(NB. Denne er MEGET VIKTIG!). Ved å skrive $\Delta H = H_{ut} - H_{inn}$ skrives denne på formen

$$\Delta H = Q + W_s \tag{13.3}$$

men merk at "Δ" her representerer forskjellen mellom inn- og utstrøm, mens "Δ" i (13.1) representerer forskjellen mellom start- og sluttidspunkt.

10. For et åpent system (kontinuerlig prosess) utledet vi at det reversible akselarbeidet ved *trykkendringer* er gitt ved (se (8.5)):

$$dW_s = V dp \quad [J]$$

(Ikke bland den sammen med $dW = -pdV$ som altså er det reversible pV-arbeidet ved *volumendringer*). Integrert fra inntilstand 1 til sluttilstand 2 fås

$$W_s = \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad [J]$$

På massebasis gir dette ($m = \rho V$)

$$\frac{W_s}{m} = \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{\rho} \quad [J/kg]$$

11. Ligningene over brukes til å beregne kompresjonsarbeider for kontinuerlige prosesser. For 1 mol ideell gass er $V = RT/p$ og vi får

$$dW_s = RT\frac{dp}{p} \quad [J/mol]$$

12. For *isoterm* reversibel kompresjon (som krever kjøling) fås ved integrasjon akselarbeidet

$$W_s = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad [J/mol]$$

13. Ved *adiabatisk* reversibel kompresjon vil temperaturen stige. Dvs. istedet for at pV er konstant (som gjelder for isoterm kompresjon) fås at pV^γ er konstant (se også side 63-65 i Atkins). Hvis vi antar at γ er konstant kan vi kan da utlede at akselarbeidet er

$$W_s = c_P(T_2 - T_1) \quad [J/mol]$$

der

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

(det forventes ikke at man husker dette). Merk at for en adiabatisk reversibel prosessen er entropien konstant, og man kan utlede uttrykket for T_2/T_1 også fra denne forutsetning.

14. Over har vi neglisjerte kinetisk og potensiell energi, men hvis dette ikke er riktig kan vi ganske enkelt "legge dem til" ved å erstatte indre energi U med $U + E_P + E_K$, der den potensielle energien for en masse m er

$$E_P = mgz \quad [J]$$

og den kinetiske energien er

$$E_K = \alpha \cdot m \frac{u^2}{2}$$

der vi definerer $u[m/s] = \frac{q[m^3/s]}{A[m^2]}$ og faktoren α korrigerer for at hastighetsprofilet ikke er flatt (vi har $\alpha \approx 1$ for det mest vanlige tilfellet med turbulent strømning, mens $\alpha = 2$ for laminær rørstrømning).
Men potensiell og kinetisk energi inkludert blir energibalansen (13.3) lik

$$H_2 + m\alpha_2 \frac{u_2^2}{2} + mgz_2 = H_1 + m\alpha_1 \frac{u_1^2}{2} + mgz_1 + Q + W_s \quad [J] \qquad (13.4)$$

(1 er her "inn" mens 2 er "ut"). Denne kan for eksempel brukes til å beregne temperaturfallet dersom en gass akselreres til en høyere hastighet i en dyse. (Merk at vi bruker energibalansen med kinetisk energi inkludert dersom vi ønsker å beregne hvilken effekt hastighetsendringer har på temperaturen).

15. I den **mekaniske energibalansen** konsentrerer vi oss om leddene for mekanisk energi. Hvis vi ikke har friksjon kan mekanisk energi overføres reversibelt fra den ene formen til den andre (men i virkeligheten er alltid friksjonen F [J] positiv). På massebasis kan den mekaniske energibalansen skrives for en stasjonær prosess (1 er her "inn" mens 2 er "ut").

$$\alpha_2 \frac{u_2^2}{2} + gz_2 + \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{\rho} + \frac{\Delta p_f}{\rho} = \alpha_1 \frac{u_1^2}{2} + gz_1 + w_s \quad [J/kg]$$

der $F/m = \frac{\Delta p_f}{\rho}$ representerer friksjonstapet. Et spesialtilfelle av den mekaniske energibalansen er Bernoilli-ligningen

$$\frac{p}{\rho} + \frac{u^2}{2} + gz = \text{konst}$$

som gjelder for tilfeller med konstant tetthet dersom vi ikke har friksjon ($F = 0$) eller akselarbeid ($W_s = 0$). Den mekaniske energibalansen brukes når vi ønsker å beregne trykkendringer (husk eksempelet med å blåse mellom to ark).

16. I en varmeveklser utvekles varme gjennom en vegg fra en varm til en kald strøm. Varmen overført er proporsjonal med arealet og med temperaturforskjellen, dvs. vi får

$$Q = UA\Delta T$$

der U [W/m^2,K] er varmeovergangstallet. Her vil ΔT variere gjennom varmeveksleren hvis man antar konstant varmekapasitet kan man både for medstrøms og motstrøms varmeveksling bruke for ΔT det logaritmisk middel av temperaturforskjellen ved innløp(1) og utløp (2),

$$\Delta T_{lm} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}}$$

17. Entropi er en tilstandsfunksjon, og kan beregnes for en (tenkt) reversibel prosess fra $dS = \delta Q^{\mathrm{rev}}/T$.
18. For en ideell gass er

$$S(T_2, p_2) = S(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} c_P \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad [J/mol, K]$$

Merk at entropien for en ideell gass er en funksjon av trykket (mens entalpien for en ideell gass er uavhengig av trykket).
19. Termodynamikkens 2. lov sier at entropien i universet alltid øker. Ved likevekt når entropien sitt maksimum og vi har for endringer rundt likevekt at $\Delta S_{total} = 0$ (endringer rundt et likevektspunkt er reversible).
20. At entropien går mot sitt maksimum, er ved en gitt p og T ekvivalent med at Gibbs energi går mot et minimum.
21. For kjemisk likevekt ved T og p kan dette uttrykkes $\Delta_r G = 0$ og ved å innføre "likevektskonstanten"

$$\ln K \triangleq -\frac{\Delta_{\mathrm{r}} G^{\ominus}}{RT}$$

kan likevektsbetingelsen for reaksjonen

$$-\nu_A A - \nu_B B + \nu_C C + \nu_D D = 0$$

skrives på formen

$$K = \frac{\left(\frac{p_C}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_C} \left(\frac{p_D}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_D}}{\left(\frac{p_A}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_A} \left(\frac{p_B}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_B}}$$

Merk at $p^{\ominus} = 1$ bar er trykket i standardtilstanden. $\Delta_{\mathrm{r}} G^{\ominus}$ er endringen i Gibbs energi for reaksjonen ved T.

Kommentar: nederst på side 127 i kap. 10 er følgende falt ut: så dette kan skrives

$$\Delta_r S = \Delta_r^o S - R \ln \underbrace{\frac{\left(\frac{p_C}{p^\ominus}\right)^{\nu_C} \left(\frac{p_D}{p^\ominus}\right)^{\nu_D}}{\left(\frac{p_A}{p^\ominus}\right)^{\nu_A} \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B}}}_{Q}$$

(slutt kommentar).

22. Følgende uttrykk kan brukes for å bestemme $\Delta_\mathrm{r} G^\ominus(T)$ fra data ved 298K når varmekapasiteten antas konstant

$$\Delta_\mathrm{r} H^\ominus(T) = \Delta_\mathrm{r} H^\ominus(298) + \Delta_r c_P^\ominus \cdot (T - 298)$$

$$\Delta_\mathrm{r} S^\ominus(T) = \Delta_\mathrm{r} S^\ominus(298) + \Delta_r c_P^\ominus \cdot \ln \frac{T}{298}$$

$$\Delta_\mathrm{r} G^\ominus(T) = \Delta_\mathrm{r} H^\ominus(T) - T \Delta_\mathrm{r} S^\ominus(T)$$

Se eksempelet for ammoniakksyntesen på side 128 i kap. 10.

23. Hvis vi har tilgjengelig varme ved temperatur T_H og kjøling ved temperatur T_C så gjelder for en reversibel prosess

$$\Delta S_{total} = -\frac{|Q_H|}{T_H} + \frac{|Q_C|}{T_C} = 0$$

Her tar vi ut arbeidet $|W| = |Q_H| - |Q_C|$ og vi har at er den maksimale andelen vi kan ta ut som arbeide er gitt ved Carnot-faktoren

$$\frac{|W|_{max}}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

13.1 Oppgave

Eksempel 13.1 Ventil som lekker. *Denne oppgaven ble gitt som eksempel i timen 20. mars 1998.*

Ofte kan man oppdage at en ventil lekker fordi det dannes is på ventilen – også i tilfeller hvor gasstemperaturen inni røret er over 273K . Dette skyldes at temperaturen i lekkasjepunktet blir lav fordi gasshastigheten der kan bli meget stor.

Bruk energibalansen med kinetisk energi inkludert (ikke den mekaniske energibalansen her) og utled uttrykket for temperaturfallet ΔT når det antas adiabatiske forhold. Du kan anta at gasshastigheten på innsiden av ventilen er neglisjerbar.

Bruk tall for luft der vi regner $c_P = 1$ *kJ/kg,K og* $\gamma = 1.4$.

(a) Beregn ΔT *når gasshastigheten er 100 m/s, 200 m/s og 300 m/s*[1].

(b) Bruk den mekaniske energibalansen til å beregne trykkfallet når friksjon neglisjeres (finn et uttrykk for p_2/p_1*).*

Kommentar: *Man kan kanskje lure på når man skal bruke energibalansen og når man skal bruke den mekaniske energibalansen. Svaret er som oftest at den "vanlige" energibalansen brukes når man er interessert i å regne temperatur, mens den mekaniske energibalansen brukes når man er interessert i trykk.*

Løsning. *(a) Den "vanlige" energibalansen gir*

$$h_1 + \alpha_1 \frac{u_1^2}{2} + gz_1 + w_s + q = h_2 + \alpha_2 \frac{u_2^2}{2} + gz_2 \quad [J/kg]$$

Her er $w_s = 0$ *og* $q = 0$ *og med neglisjert potensiell energi får vi*

$$h_1 + \alpha_1 \frac{u_1^2}{2} = h_2 + \alpha_2 \frac{u_2^2}{2} \quad [J/kg]$$

I vårt tilfelle kan vi sette $u_1 \approx 0$ *og vi antar også* $\alpha = 1$. *Med antagelse om konstant varmekapasitet er* $h_2 - h_1 = c_P(T_2 - T_1)$. *Vi får da*

$$\Delta T = T_2 - T_1 = -\frac{u_2^2}{2c_p}$$

For $u_2 = 100$ *m/s fås da*

$$\Delta T = \frac{100^2}{2 \cdot 1000} = 5 \ K$$

og temperaturen for de andre tilfellene er som gitt i tabellen.

(b) Den mekaniske energibalansen gir

$$\alpha_1 \frac{u_1^2}{2} + gz_1 + w_s = \alpha_2 \frac{u_2^2}{2} + gz_2 + \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{\rho} + \frac{\Delta p_f}{\rho} \quad [J/kg]$$

Med de angitte antagelser fås

$$0 = \frac{u_2^2}{2} + \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{\rho} \quad [J/kg]$$

som kan kombineres med energibalansen og vi kan finne trykkfallet (utledningen blir lignende den som er gitt i avsnitt 8.7.1). Men vi trenger egentlig ikke løse denne. Vi har friskjonsfri adiabatisk strømning som betyr

[1] Det er lite sannsynlig at gasshastigheten vil overstige lydhastigheten som er $\sqrt{\gamma \frac{R}{M} T}$, som for luft ved 300 K blir $\sqrt{1.4 \cdot \frac{8.31}{29 \cdot 10^{-3}} 300} = 347$m/s).

at entropien konstant (siden $dS = \delta Q^{rev}/T = 0$), og da vet vi at følgende sammenheng mellom trykk og temperatur gjelder

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$$

Hvis vi antar $T_1 = 300\ K$ og $\gamma = 1.4$ blir p_2/p_1 som gitt i tabellen.

u_2 $[m/s]$	ΔT $[K]$	p_2/p_1
100	-5	0.94
200	-20	0.78
300	-45	0.57

Vi merker oss at trykket er lavere i innsnevringen – årsaken er at gassen har stor hastighet (dette kommenteres fordi mange finner det rart).