

PROSESSTEKNIKK

Masse- og energibalanser

Sigurd Skogestad ¹

**Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
(NTNU)**

Kompendium for fag SIK 2501 Prosessteknikk

This version printed February 15, 1999

©Sigurd Skogestad
Trondheim • Norway

¹ Institutt for kjemisk prosessteknologi, NTNU, N7034 Trondheim, Norge
E-mail: skoge@chembio.ntnu.no, Phone: +47-73594154, Fax: +47-73594080

INNHold

INNHold	iii
Forord	1
1 Notasjon og begreper	5
1.1 Den viktigste notasjonen	5
1.2 Konsistent notasjon	7
1.3 Forenklet notasjon	9
1.4 En del omregningsfaktorer	10
1.5 En del viktige tall	11
1.6 Viktige begreper	14
1.7 Beskrivelse av kjemiske reaksjoner	17
1.8 Enhetsoperasjoner	20
2 Litt fysikalsk kjemi og termodynamikk	23
2.1 Begreper	23
2.2 Tilstandsligning for ideell gass	26
2.3 Arbeide, varme og energi	27
2.4 Trykk-volum arbeide for lukket system	29
2.5 Indre energi som tilstandsfunksjon	31
2.6 Entalpi	32
2.7 Åpent system (kontinuerlig prosess)	33
2.8 Varmekapasitet	34
2.9 Adiabtisk ekspansjon av ideell gass i lukket system	35
2.10 Beregning av entalpi	37
2.11 Standard entalpiendringer (termokjemi)	42
2.12 Referansetilstand for energi	42
2.13 Indre energi, entropi og Gibbs energi	45
2.14 Litt mer termodynamikk	46
2.15 Likevekt	49

3	Balanseprinsippet	53
3.1	Den generelle balanseligningen	53
3.2	Konserverte størrelser	58
3.3	Balanseligningen uten akkumulering (stasjonær prosess)	59
3.4	Basis og skalerting	61
3.5	Prosedyre for utledning av balanseligninger	61
3.6	Eksempler stasjonær massebalanse	61
3.7	Resirkulering	65
4	Massebalansen med reaksjon	69
4.1	Innledning	69
4.2	Stasjonær komponentbalanse	70
4.3	Omsetningsgrad og reaksjonsomfang	71
4.4	Utbytte og selektivitet	74
4.5	Analyse og løsning av mer kompliserte problemer	78
5	Energibalansen	85
5.1	Energiformer	85
5.2	Den generelle energibalansen	86
5.3	Energibalansen for lukket system	87
5.4	Energibalansen for åpent system (kontinuerlig prosess)	88
5.5	Energibalansen for stasjonær prosess	91
5.6	To metoder for evaluering av entalpi	91
5.7	Eksempler stasjonær energibalanse	92
5.8	Varmeveksler	99
5.9	Energibalansen med reaksjon	103
5.10	Energibalanse med kinetisk og potensiell energi	108
5.11	Oppsummering energibalansen	112
6	Kompresjon og ekspansjon - akselarbeid W_s	113
6.1	Innledning	113
6.2	Kompressor	113
6.3	Turbin	114
6.4	Reversibelt akselarbeide	114
6.5	Reversibelt akselarbeide for ideell gass	116
6.6	Pumpearbeide	120
6.7	Virkningsgrad og friksjon	121
6.8	Kompresjon og ekspansjon av reelle gasser	122
7	Entropi, arbeid fra varme og likevekt	125
7.1	Innledning	125
7.2	Entropi	126
7.3	Beregning av entropi	127

7.4	Termodynamikkens 2. lov	133
7.5	Likevekt	134
7.6	Arbeid fra varme	135
7.7	Andre metoder å innføre entropi på	143
7.8	Systemer med variabel sammensetning	145
7.9	Likevekt og Gibbs energi	147
7.10	Kjemisk likevekt	148
7.11	Tilgjengelig arbeide og eksergi	153
7.12	Termodynamikkens fundamentale ligning og totale differensialer	153
7.13	Flere oppgaver	155
8	Dynamiske systemer	157
8.1	Dynamiske balanser	157
8.2	Tidskonstanten τ for treghet	157
8.3	Sprangrespons for 1. ordens system	158
8.4	Tidskonstant for konsentrasjonsendring i tank	159
8.5	Noen flere eksempler på 1. ordens systemer	160
8.6	Dynamisk energibalanse	162
9	Litt reaksjonskinetikk	165
10	Differensielle balanser	171
10.1	Tømming av gassbeholder	171
10.2	Logaritmisk midlere temperaturforskjell	173
10.3	Satsvis (Rayleigh) destillasjon	174
11	Mekanisk energibalanse (Bernouilli's ligning)	177
11.1	Den "vanlige" energibalansen	177
11.2	Reversibelt akselarbeide	178
11.3	Den mekaniske energibalansen	179
11.4	Kompressibel rørstrømning (gasser)	184
11.5	En liten kommentar om friskjon og entropi	188
12	Oppsummering	189
13	Eksamensoppgaver	197
13.1	Prøveeksamen	197
13.2	Løsning	200
13.3	Flere oppgaver	206
A	Vedlegg	209

Forord

Dette kompendiet er utarbeidet til bruket i faget SIK 2501 *Prosessteknikk* ved NTNU i Trondheim. Faget ble innført i 1998 for 1.års sivilingenørstudenter i kjemi.

Målet er at dette kompendiet skal gi en introduksjon til og grunnlag i beregning av kjemitekniske prosesser. Ideen er å presentere *grunnleggende* stoff som også en ferdig ingeniør vil ha glede av å lese. Dette betyr at materialet skal presenteres fullstendig og skikkelig. Et problem kan være at stoffet kan bli noe tungt tilgjengelig, men jeg tror likevel at man på lengre sikt har mye mer igjen for å lære ting skikkelig med en gang. For å kompensere for at det er en god del ligninger, er det benyttet mange enkle praktiske eksempler. Det er naturligvis et problem at de fleste studenter har liten praktisk kjennskap til den kjemiske industri, men dette er innsikt som kommer etterhvert.

Dette kan høres vanskelig ut. Men faktisk er alt basert på noen få grunnleggende prinsipper:

- I våre systemer (der kjernereaksjoner kan neglisjeres) er masse og energi begge konserverte størrelser, dvs. mengden masse og energi er konstant. Basert på dette og enkelt bokholderi av hvor massen og energi er, kan vi formulere *masse- og energibalanser* (energibalansen kallses også termodynamikkens 1. lov) .
- Overlatt til seg selv vil ethvert system gå mot en likevektstilstand der entropien har sitt maksimum.

I det meste av denne boken er de kjemiske systemer vi ser på ganske enkle, og svært mye er basert på antagelsen om *ideell gass*. Det er flere grunner til dette

1. Fordi vi ønsker å illustrere prinsippene.
2. Vi kan ofte finne analytiske uttrykk som gir oss innsikt.
3. Mange av de industrielt viktigste prosessene foregår i gassfase, og mange av disse kan beskrives godt med antagelsen om ideell gass.
4. Virkelige systemer blir ofte meget tidkrevende å regne på og vi har tilgjengelig dataprogrammer som beregner nøyaktig. En viktig oppgave for

en prosessingeniør er derfor å sjekke rimeligheten i beregningene (kanskje inngangsdataene til programmet var gale) og dette kan man ofte gjøre ved hjelp av overslagsberegninger basert på forenklete antagelser som ideell gass.

5. Selvfølgelig er det viktig at vi kan beskrive mer kompliserte (relle) systemer, men her vises det mest til senere fag.

I tillegg til antagelsen om ideell gass, vil vi forenkle våre beregninger meget vesentlig ved at vi som oftest antar *perfekt omrøring*, dvs. vi ser ikke på det detaljerte strømningsmønsteret. Begrunnelsen er stort sett som gitt av de samme fem punktene som gitt over.

Som støttelitteratur anbefales en bok i fysikalsk kjemi, f.eks.

P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 6th Edition, Oxford University Press, 1998.

Videre kan du ha nytte av en bok i reaksjonsteknikk, f.eks.

H. Scott Fogler, *Elements of chemical reaction engineering*, Prentice-Hall, 1992

Følgende bok omhandler masse- og energibalanser og kan også benyttes som støttemateriale:

R.W. Felder, R.W. Rousseau, *Elementary principles of chemical processes*, 2nd Edition, Wiley, 1986

Jeg takker følgende for nyttige kommentarer under utarbeidelsen av dette manuskriptet: Edd Blekkan, Bjørn Hafskjold, Tore Haug-Warberg og Jørgen Løvland.

Kompendiet er planlagt utgitt på Tapir som en bok i 2000.

Litt om bruk av av boka i faget prosesssteknikk

I kapittel 1 er den viktigste notasjonen oppsummert og en del begreper definert. En del nyttige tall og omregningsfaktorer er også gitt. Man bør kikke litt igjennom dette kapitlet, men det er primært tenkt til å brukes til oppslag ved behov.

Kapittel 2, som inkluderer noen emner fra fysikalsk kjemi og termodynamikk, har en lignende rolle, dvs. det er mest tenkt som bakgrunnsmateriale for senere kapitler. I forelesningene begynner vi med å gå raskt igjennom det meste av dette materialet.

Selve faget prosesssteknikk begynner i kapittel 3 der vi introduserer det generelle balanseprinsippet som er prosessingeniørens viktigste hjelpemiddel.

Dette videreføres til systemer med kjemisk reaksjon i kapitell 4 og til energi kapittel 5. Så går det slag i slag.

Lykke til med faget!

Sluttord

Et sluttord skal naturligvis helst stå på slutten, men jeg plasserer det likevel først fordi det kan være greit å lese dette også før du begynner. Jeg sier her litt om det jeg forventer at du har klarhet i ved avslutning av faget.

Vi beskjeftiger oss her stort sett med *kontinuerlige prosesser* (som er et spesialtilfelle av *åpne prosesser*) der det hele tiden strømmer noe ut og inn av apparaturen vi ser på. Vi antar i det meste av faget at forholdene er *stasjonære* dvs. selv om vi kan ha kjemisk omvandling, seprasjon, etc. så endrer ikke ting seg med tid. Hvis ting endrer seg med tiden sier vi at prosessen er *ikke-stasjonær* eller *dynamisk*.

Den grunnleggende teorien for materialbalanser er meget enkel, men sammen med antagelsen om fase- eller kjemisk likevekt danner de likevel grunnlaget for mye av det en kjemiingeniør trenger. Det viser seg at selv om teorien er meget enkel så trenges det likevel en god del erfaring og prosessinsikt for å anvende det i praksis.

Energibalanser er en god del vanskeligere enn massebalanser fordi det her finnes mange energiformer. Men her er det meget viktig at entalpi (og entropi) er tilstandsfunksjoner. Dette gjør det mulig å evaluere energiforskjeller ved å betrakte tenkte prosesser.

Den viktigste energiformen for oss er *indre energi* (U). For kontinuerlige prosesser kommer i tillegg det tilhørende trykk-volum(pV)-arbeidet som utføres av strømmer som går inn og ut av systemet. F.eks så utfører inngående strømmer et pV -arbeide på systemet, mens systemet utfører et pV -arbeid på strømmer som går ut. Ved å innføre entalpibegrepet slipper vi å tenke mer på dette pV -arbeidet.

Summen av indre energi og pV -arbeid i en strøm er lik entalpien

Merk to ting

1. Det trenges ikke noen antagelse om konstant trykk (slik man ofte får inntrykk fra fysikalsk kjemi der man betrakter lukkede systemer) ved bruk av entalpi (se også side 89).
2. Det er misvisende å bruke begrepet “entalpi-balanse” fordi det er energi og *ikke* entalpi som konserveres. Det blir direkte galt dersom vi har ikke-stasjonære prosesser med gass.

1

Notasjon og begreper

1.1 Den viktigste notasjonen

Den viktigste notasjonene er gitt under. Den følger IUPAC og ISO.

Symbol	Navn	SI enhet
C_p	varmekapasitet, konstant trykk	[J/K]
C_V	varmekapasitet, konstant volum	[J/K]
c	konsentrasjon	[mol/l = kmol/m ³]
E	(total) energi	[J]
H	entalpi	[J]
M	molvekt	[kg/mol]
m	masse	[kg]
n	molmengde	[mol]
Q	tilført varme	[J]
p	trykk	[N/m ² = Pa = 10 ⁻⁵ bar]
S	entropi	[J/K]
T	temperatur	[K]
t	tid	[s]
U	indre energi	[J]
V	volum	[m ³ = 10 ⁻³ l]
v	hastighet	[m/s]
W	tilført arbeid	[J]
x_i	molbrøk av komponent i	[mol i /mol]
ρ	(masse)tetthet	[kg/m ³]

Merk

- Det brukes liten bokstav for masse m [kg] og antall mol n [mol]. Forøvrig brukes stor bokstav for de fleste andre *ekstensive* størrelser; C_p , C_V , H , S , U , V , Q og W .
- Følgende er *intensive* størrelser (punktvariable): c , M , p , T , x og ρ .

- Vi har oppgitt molvekt M med SI-enheter, f.eks. for vann er $M = 18 \cdot 10^{-3}$ kg/mol, men som oftest angis molvekten i [g/mol] som ikke er standard SI-enhet, f.eks. $M = 18$ g/mol.
- Merk følgende eksakte sammenhenger mellom masse, molmengde og volum:

$$m[\text{kg}] = n[\text{mol}] \cdot M[\text{kg/mol}] \quad (1.1)$$

$$m[\text{kg}] = V[\text{m}^3] \cdot \rho[\text{kg/m}^3] \quad (1.2)$$

(som jo egentlig er definisjonene av henholdsvis molvekt M og tetthet ρ).

- **Molbrøk.** Hvis vi har en blanding med n_c komponenter (atomer, molekyler), og vi har n_i mol av komponent i , så er den totale molmengden (totalt antall mol)

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots + n_{n_c} = \sum_{i=1}^{i=n_c} n_i = \sum_i n_i$$

Molbrøken (molfraksjonen) x_i er definert ved

$$x_i \triangleq \frac{n_i}{n} \quad (1.3)$$

hvor vi merker oss at vi alltid må ha

$$\sum_i x_i = 1 \quad (1.4)$$

- Merk at Q angir tilført varme og W angir *tilført* arbeide (fra omgivelsene). Spesielt når det gjelder arbeide brukes i en del litteratur den motsatte konvensjon der W angir utført arbeide (på omgivelsene), dvs. W får motsatt fortegn. Merk videre at man ifølge IUPAC kan bruke Q eller q for varme og W eller w for arbeide; vi velger å bruke store bokstaver.
- SI-notasjon brukes for enheter og også for prefiks; f.eks. er $10^6 \text{ J} = 10^3 \text{ kJ} = 1 \text{ MJ}$.

En del annen notasjon

- Gasskonstanten er $R = 8.3145 \text{ J/K mol}$.
- Tyngdens akselerasjon er $g = 9.806 \text{ m/s}^2$ (9.82 i Norge), men vi bruker vanligvis 10 m/s^2 .
- Standard trykk er $p^\ominus = 1 \text{ bar}$. (Inntil 1982 var standard trykk lik $1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar}$).
- Superskript $^\ominus$ (eller $^\circ$) brukes generelt til å angi standardtilstander. For en gass er standardtilstanden (ved en temperatur T) en (hypotetisk) tilstand som ren komponent og ideell gas ved $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.
- Dannelsesentalpier $\Delta_f H^\ominus$ og andre termodynamiske størrelser er ved temperatur $298.15 \text{ K} = 25^\circ\text{C}$ med mindre annet er oppgitt.
- Superskript $*$ angir ofte ren komponent.

1.2 Konsistent notasjon

Molare størrelser. Ekstensive størrelser X kan deles på molmengden n [mol], slik at vi får den tilhørende molare størrelse, som betegnes med subskript m , dvs.

$$X_m = X/n$$

som er en intensiv størrelse. Eksempler er

$$\begin{aligned} C_{p,m} &= C_p/n \quad [\text{J/K mol}] \\ C_{V,m} &= C_V/n \quad [\text{J/K mol}] \\ H_m &= H/n \quad [\text{J/mol}] \\ V_m &= V/n \quad [\text{m}^3/\text{mol}] \end{aligned}$$

Spesifikke størrelser. Ekstensive størrelser X kan deles på massen m [kg], slik at vi får den tilhørende spesifikke størrelse, som betegnes med å bruke liten bokstav, dvs.

$$x = X/m$$

som er en intensiv størrelse. Eksempler er

$$\begin{aligned} c_p &= C_p/m \quad [\text{J/K kg}] \\ c_V &= C_V/m \quad [\text{J/K kg}] \\ h &= H/m \quad [\text{J/kg}] \end{aligned}$$

(Spesifikt volum, $v = V/m$ [m³/kg], er ikke så mye brukt fordi vi allerede har innført symbolet ρ for tettheten som er det inverse, dvs. $v = 1/\rho$.)

- En del andre eksakte sammenhenger følger av definisjonene over, f.eks. sammenhengen mellom molvolum og tetthet

$$V_m = \frac{1}{\rho} M \quad (1.5)$$

og sammenhengen mellom molar og spesifikk varmekapasitet

$$C_{p,m} = c_p M \quad (1.6)$$

Strømvariable og prikknotasjon. For en kontinuerlig strøm angis strømmengden (pr. tidsenhet) ved å bruke prikk-notasjon¹, $\dot{X}$. Eksempler er

¹ Enkelte, bl.a. innenfor regulerlingsteknikken, bruker prikknotasjon for å markere tidsderivert (endring pr. tidsenhet av en variabel), dvs. $\dot{x} \equiv \frac{dx}{dt}$. Dette er *ikke* det samme som vår definisjon som er strømmengde (og som er uendret med tiden for en stasjonær prosess). For å unngå forvirring kan man evt. kutte ut hele prikknotasjonen ved å innføre egne betegnelser på strømmengder; følgende er ganske mye brukt: Molstrøm $F = \dot{n}$ [mol/s], massestrøm $w = \dot{m}$ [kg/s], volumstrøm $q = \dot{V}$ [m³/s].

- molstrøm $\dot{n}$ [mol/s]
- massestrøm $\dot{m}$ [kg/s]
- volumstrøm $\dot{V}$ [m³/s]
- entalpistrøm $\dot{H}$ [J/s]

Eksempel 1.1 I dette eksempelet ønsker vi å illustrere bruk av notasjonen. Vann varmes opp kontinuerlig fra 10° C til 25° C ved bruk av en elektrisk varmespiral. Massestrømmen er

$$\dot{m} = 2 \text{ kg/s}$$

Oppgave. (a) Beregn molstrømmen [mol/s], volumstrømmen [m³/s] og tilført effekt [J/s]. (b) Hvor mye vann er varmet opp på 1 time (i kg, mol og m³) og hvor mye varme er tilført i denne perioden. Hva er kostnaden hvis strømprisen er 0.2 NOK/kW h. (c) Beregn også spesifikk og molar varme tilført. Data for vann (væske). $M = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$. $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$. $c_p = 4.18 \cdot 10^3 \text{ J/K kg}$.

Løsning. (a) Molstrøm og volumstrøm

$$\dot{n} = \dot{m}/M = 2/18 \cdot 10^{-3} = 111 \text{ mol/s}$$

$$\dot{V} = \dot{m}/\rho = 2/1000 = 0.002 \text{ m}^3/\text{s}$$

For en kontinuerlig prosess er tilført varmemengde Q lik tilført entalpi (mer om dette senere), dvs.

$$\dot{Q} = c_p \dot{m}(T_{\text{ut}} - T_{\text{inn}}) = 4.184 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot (25 - 10) = 125.410^3 \text{ J/s} = 125.4 \text{ kW}$$

(b) I løpet av tidsperioden $\Delta t = 3600 \text{ s}$ (1 time) varmer vi opp følgende mengde

$$m = \dot{m}\Delta t = 2 \cdot 3600 = 7200 \text{ kg}$$

$$n = \dot{n}\Delta t = 400 \cdot 10^3 \text{ mol} = 400 \text{ kmol}$$

$$V = \dot{V}\Delta t = 7.2 \text{ m}^3$$

og tilført varme (entalpi) over perioden er

$$Q = \dot{Q}\Delta t = 125.4 \cdot 3600 = 451.44 \cdot 10^6 \text{ J} = 451.44 \text{ MJ}$$

Kostnaden på 1 time er

$$125.4 \text{ kW} \cdot 1 \text{ h} \cdot 0.2 \text{ NOK/kW h} = 25.1 \text{ NOK}$$

(c) Tilført varme pr. kg (spesifikk varmemengde)

$$q = \frac{Q}{m} = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}} = \frac{125.4 \cdot 10^3}{2} = 62.7 \text{ kJ/kg}$$

Tilført varmemengde pr. mol (molar varmemengde)

$$Q_m = \frac{Q}{n} = \frac{\dot{Q}}{\dot{n}} = 1129 \text{ J/mol}$$

1.3 Forenklet notasjon

Med den konsistente notasjonen gitt over blir det mange ligninger å skrive og mange symboler å holde rede på. For eksempel, kan energibalansen i eksempelet over skrives på følgende ekvivalente former

$$Q = mc_p(T_{\text{ut}} - T_{\text{inn}}) \quad [\text{J}] \quad (1.7)$$

$$\dot{Q} = \dot{m}c_p(T_{\text{ut}} - T_{\text{inn}}) \quad [\text{J/s}] \quad (1.8)$$

$$q = c_p(T_{\text{ut}} - T_{\text{inn}}) \quad [\text{J/kg}] \quad (1.9)$$

$$Q_m = \underbrace{c_p M}_{C_{p,m}}(T_{\text{ut}} - T_{\text{inn}}) \quad [\text{J/mol}] \quad (1.10)$$

En alternativ metode, som vi vil bruke mye i denne boka, er å skrive ligningene for alle tilfellene med bruk av de “ekstensive symbolene” som i (1.7) og med bruk av symbolet m for mengde (selv om mengden kan være i [kg], [kg/s] eller endog i enkelte tilfeller i [mol]). Isteden for å skille mellom de ulike tilfellene ved bruk av symboler (f.eks. Q , $\dot{Q}$, q og Q_m), vil kun bruke ett symbol (Q) men angi benevnning på variable og ligninger. F.eks. vil vi for å forenkle skrivingen bruke C_p også i betydning molar eller spesifikk varmekapasitet (dvs. vi vil skrive $C_p = 4.18 \text{ kJ/K kg} = 75.4 \text{ J/K mol}$ isteden for $c_p = 4.18 \text{ kJ/K kg}$ og $C_{p,m} = 75.4 \text{ J/K mol}$).

Med forenklet notasjon skrives da energibalansen for eksemplet

$$Q = mC_p(T_{\text{ut}} - T_{\text{inn}}) \quad [\text{J}; \text{J/s}; \text{J/kg}; \text{J/mol}] \quad (1.11)$$

der man kan ha flere valg av *basis*, f.eks.:

- Basis er total masse (tilført i tidsperioden); i (1.11) er da $m = 7200 \text{ kg}$ og $Q = 451.44 \text{ MJ}$.
- Basis er massestrøm; i (1.11) er da $m = 2 \text{ kg/s}$ og $Q = 125.4 \text{ kJ/s}$.
- Basis er molstrøm; i (1.11) er da $m = 111 \text{ mol/s}$, C_p har enhet [J/K mol] og $Q = 125.4 \text{ kJ/s}$.
- Basis er 1 kg; i (1.11) er da $m = 1 \text{ kg}$ og $Q = 62.7 \text{ kJ/kg}$.
- Basis er 1 mol; i (1.11) er da $m = 1 \text{ mol}$ og $Q = 1129 \text{ J/mol}$.

Fordelen med denne *forenklete* notasjonen er at man får færre ligninger og kan fokusere på *innholdet* i ligningen (massebalansen eller energibalansen). Så kan man etterpå bestemme seg for hvilke enheter som er mest hensiktsmessig (men man må naturligvis *alltid* passe på at alle ligninger har konsistente enheter).

Det vil likevel være tilfeller der vi for å unngå forvirring vil følge den *konsistente* notasjonen og innføre prikker (for rater), små bokstaver (for spesifikke størrelser) eller subskript m (for molare størrelser).

1.4 En del omregningsfaktorer

Verden har dessverre ikke helt konvertert til SI-enhetene ennå, og spesielt i USA har overgangen gått langsomt. Uansett finner man i gammel litteratur andre enheter, så en bør kjenne de viktigste enheter og omregningsfaktorer.

Energi. Omregningsfaktoren mellom kalorier og Joule er eksakt 4.184 J/cal. (Men tidligere var den aksepterte faktoren 4.1868 og før det igjen 4.1855; problemet skriver seg tilbake til forrige århundre da man ikke var sikre på at varme og arbeide hadde samme enhet).

I engelsk litteratur finner man ofte enheten Btu (British thermal unit);
1 Btu = 1.05505 kJ.

Masse. 1 lb (pound) = 0.45359 kg

Temperatur. Omregninger (eksakte) mellom Kelvin [K], Rankine [R], Celcius [C] og Fahrenheit [F]:

$$T[\text{K}] = T[\text{C}] + 273.15$$

$$T[\text{K}] = \frac{T[\text{R}]}{1.8}$$

$$T[\text{C}] = \frac{T[\text{F}] - 32}{1.8}$$

Trykk

$$p[\text{bar}] = 1.01325 \cdot p[\text{atm}]$$

$$p[\text{bar}] = 1/750.1 \cdot p[\text{mmHg}]$$

$$p[\text{bar}] = 14.504 \cdot p[\text{psi}]$$

Her er den engelske enheten [psi] for trykk (som vi kjenner fra lufttrykk i dekk) det samme som [lbf in⁻²] (dvs. pund pr. kvadrattomme).

I industrien betrakter man ofte “overtrykk” i forhold til atmosfæretrykk; spesielt maskinfolk bruker dette mye. Enheten for overtrykk er [barg] = [baro] (g står for *gauge* og o for over). Vi har

$$p [\text{barg}] = p [\text{bar}] - 1.01325 [\text{bar}]$$

Eksempel. Hvis trykket er oppgitt til 0.400 barg, så er det virkelige (absolutte) trykket lik 0.400 + 1.013 = 1.413 bar.

Eksempel. Hvis trykket er oppgitt til 1.20 ato (atm overtrykk) så er det virkelige (absolutte) trykket 2.20 atm = 2.20 · 1.01325 = 2.23 bar.

Eksempel. Trykket i bildekk og sykkelslanger oppgis vanligvis i psig (pounds per square inch gauge). Hvis trykket er 30 psig så er det absolutte trykket 30/14.504 + 1.01325 = 3.082 bar.

1.5 En del viktige tall

Som ingeniør er det viktig å ha en følelse for størrelsesorden og å være i stand til å gjøre raske overslagsberegninger. For det første er det en stor fordel å kunne utenat en del tall. For eksempel må man kunne molvektene til de vanligste elementer og komponenter (slik som at molvekten for vann er $M = 18 \text{ g/mol}$) og man må kjenne gasskonstanten $R = 8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$. Under er det gitt en del andre tall som det er kjekt å kunne (eller i det minste kunne finne frem raskt).

Luft. Normalt trykk ved jordoverflaten settes til $1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar}$ (der $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N/m}^2 = 10^5 \text{ Pa}$). Sammensetningen av (tørr) luft ² kan i de fleste tilfeller settes til $21 \text{ mol}\% \text{ O}_2$ og $79\% \text{ N}_2$ (hvis du vil være litt mer nøyaktig kan du bruke $78.1\% \text{ N}_2$, $0.9\% \text{ Ar}$ og $21\% \text{ O}_2$). Det beryktede CO_2 -innholdet i luft er kun ca. 0.035% i gjennomsnitt. Varmekapasiteten er $c_p = 1 \text{ kJ/K kg} = 29 \text{ J/mol K}$ og man regne $\gamma = C_p/C_V = 1.4$. Molvekten M for (tørr) luft er tilnærmet 29 g/mol . Tettheten av luft ved 1 bar og 25°C er når vi antar ideell gass

$$\rho(g) = \frac{p^\ominus M}{RT} = \frac{1.013 \cdot 10^5 \cdot 29 \cdot 10^{-3}}{8.31 \cdot 298.15} = 1.19 \text{ kg/m}^3$$

Vann. Man bør kjenne en del fysikalske data for vann (her gitt ved ca. 25°C):

$$\begin{aligned} \text{Væske : } \rho(l) &= 1000 \text{ kg/m}^3; \quad c_p(l) = 4.184 \frac{\text{kJ}}{\text{K kg}} = 75.4 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \\ \text{Gass : } \rho(g) &= \frac{p^\ominus M}{RT} = 0.74 \text{ kg/m}^3; \quad c_p(g) = 1.87 \frac{\text{kJ}}{\text{K kg}} = 33.6 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \\ \text{Fordampningsvarme : } \Delta_{\text{vap}}H &= 2444 \text{ kJ/kg} = 44.0 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Ved vannets normale kokepunkt (100°C) er fordampningsvarmen $2257 \text{ kJ/kg} = 40.7 \text{ kJ/mol}$.

Merk at i de gamle kalori-enhetene er $c_p(l, \text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ cal/g K} = 1 \text{ kcal/kg K}$ (definisjonen på en kalori var jo nettopp varmemengden for å varme opp 1 g vann 1 grad – men merk at den “folkelige” kalorien benyttet tidligere på merking av varer egentlig var 1 kcal .) Merk at det tar samme varmemengde å fordampe vann som å varme opp væsken ca. 584 K .

Andre komponenter. Varmekapasiteter for væske og gass for en del komponenter er gitt i bilag (i nomogramform). Vi merker oss her at

² Men “tørr” luft menes at vi ser bort fra vann; i mettet luft er vanninnholdet ca. 0.6% ved 0°C , ca. 3% ved 25°C og 100% ved 100°C (fordi damptrykket av vann er ca. 0.006 atm , 0.03 atm og 1 atm ved de tre temperaturene).

varmekapasiteten for væske typisk er i området 2 kJ/K kg, og at vann skylder seg klart ut med sin høye verdi.³

For ideelle gasser kan det vises fra statistisk termodynamikk at for en monoatomisk gass (f.eks. Ar) er $C_{p,m} = \frac{5}{2}R = 20.8 \text{ J/mol K}$. For diatomiske molekyler (f.eks. N₂) får vi at $C_{p,m} = \frac{7}{2}R = 29.1 \text{ J/mol K}$ (hvis antar at alle rotasjonsfrihetsgradene er aktive slik de vanligvis er). For andre molekyler (f.eks. H₂O) får vi $C_{p,m} = \frac{8}{2}R = 33.2 \text{ J/mol K}$. I tillegg kommer bidraget fra vibrasjonen som spesielt er viktig for større molekyler (så for vann er den virkelige verdien noe større, den er ca. 33.6 J/mol K ved 25°C). Merk videre at for ideell gass er

$$\boxed{C_{p,m} - C_{v,m} = R} \quad (1.12)$$

Fordampningsvarmer for **hydrokarboner** er typisk ca. 400 kJ/kg (dvs. mye lavere enn for vann). Forbrenningsvarmen for hydrokarboner er ca. 45000 kJ/kg med vann som gassprodukt eller ca. 48000 kJ/kg med vann som væskeprodukt. Dette betyr at forbrenningsvarmen er ca. 100 høyere enn fordampningsvarmen.

Forøvrig vises det til SI Chemical Data og andre (bedre) kilder for fysikalske data.

Gassvolumer For ideell gass er molvolumet gitt ved

$$V_m = \frac{RT}{p}$$

Ved $T = 298.15 \text{ K}$ og $p = 1 \text{ bar}$ finner vi da at $V_m = 8.314 \cdot 298.15 / 10^5 = 24.79 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol} = 24.79 \text{ l/mol}$.

Merk at enheten “**normalkubikkmeter**” (Nm³) som ofte brukes for å angi gassmengder er definert ved 0°C og 1 atm. Ved 0°C og 1 atm er for ideell gass $V_m = 22.414 \text{ l/mol} = 22.414 \text{ m}^3/\text{kmol}$. Vi har da at 1 Nm³ ideell gass er $1/22.414 \cdot 10^{-3} = 44.61 \text{ mol}$.

En annen enhet som brukes for å angi gassmengder er “**standard kubikkmeter**” (Sm³). Denne er definert ved 15.56 °C (60°F) og 1 atm der $V_m = 23.69 \text{ l/mol}$. Vi har da at 1 Sm³ ideell gass er 42.21 mol.

Strømmengder. For kontinuerlige prosesser vil produksjonsmengden i de **minste** anlegg være ca. 1000 tonn/år, dvs. ca. 3 tonn/d eller 0.1 tonn/h eller 2 kg/min eller 0.03 kg/s.

³ Det er typisk at vann skiller seg ut. Dette skyldes hovedsaklig de sterke hydrogenbindingene i væskefasen. F.eks. er kokepunktet på 100°C mye høyere enn man skulle forvente for et så lite molekyl.

Vi har da antatt at man typisk har 8000 driftstimer i et år som er ca. 90% av det totale antall på 8760 timer.

For et **stort** anlegg for bulkkjemikalier vil produksjonsmengden typisk være ca. 250 ganger større, dvs. ca. 10 kg/s. For virkelig store anlegg (f.eks. raffineri) kan produksjonsmengden være enda en faktor 10 ganger større enn dette.

Oppsummert så ligger produksjonsmengden i området 0.03 kg/s (meget lite anlegg) til 10 kg/s (stort anlegg) til 100 kg/s (kjempeanlegg). En “**passe stor**” strøm ligger da på rundt

$$1 \text{ kg/s}$$

Hvis man sier at en typisk molvekt er 30 g/mol betyr dette at molare produksjonsmengder kan ligge i størrelsesorden 1 mol/s (meget lite anlegg) til 30 mol/s (passe anlegg) til 300 mol/s (stort anlegg) til 3000 mol/s (kjempeanlegg).

Merk at du må gange med en faktor 3.6 for å komme fra kg/s til t/h og for å komme fra mol/s til kmol/h.

1.6 Viktige begreper

Her følger noen definisjoner av noen viktige begreper

System - avgrenset del av verden (det utenfor kalles “omgivelser”)

Kontrollvolum - systemets grenseflate (mot omgivelsene)

Lukket system - Et system uten utveksling av masse (med omgivelsene)

Isolert system - Et lukket system uten utveksling av varme eller arbeid (med omgivelsene).

Eksempel isolert system: En perfekt termosflaske

Åpent system - System med utveksling av masse (med omgivelsene).

Adiabatisk system (prosess) - System (prosess) uten utveksling av varme (med omgivelsene), dvs. $Q = 0$.

Tilstand - Kvantitativ karakterisering av systemet i et gitt tidspunkt.

Tilstandsfunksjon (egenskap) - Variabel som kun avhenger av systemets tilstand i et gitt tidspunkt og ikke av hvordan (“veien”) systemet kom til denne tilstanden.

I tillegg til sammensetningen må minst to tilstandsvariable angis for å entydig spesifisere systemets tilstand – verdien av de øvrige tilstandsvariable en funksjon av disse. I våre systemer velges ofte følgende “basisvariable”: Mengde av alle komponenter (molmengde n og sammensetning x), trykk p og temperatur T .

- Begrepet *tilstandsligning* brukes vanligvis for ligningen som beskriver sammenhengen mellom trykk, volum og temperatur. Den kan f.eks. brukes til å beregne volumet V gitt tilstandsvariablene n , p og T . Den enkleste tilstandsligningen er ideell gasslov

$$pV = nRT$$

der $R = 8.3145 \text{ J/K mol}$ er gasskonstanten.

Ekstensiv variabel - Variabel der verdien er avhengig av mengde stoff i systemet (“systemets størrelse”), f.eks. masse, volum, energi og entalpi.

Intensiv variabel - Punktvariabel som er uavhengig av mengde stoff, f.eks. trykk, temperatur, tetthet og molar entalpi.

Strøm - Vanligvis noe som strømmer i et rør [kg/s] men generaliseres her til å omfatte identifiserbare mengder (bulk) med materie [kg]. En strøm defineres ved sin mengde (f.eks. kg eller kg/s) samt ved følgende intensive variable: sammensetning, trykk, temperatur og evt. fasefordeling (istedet for de to siste kan man oppgi entalpiinnhold)

Prosess - et hendelsesforløp fra en begynnelsestilstand til en slutttilstand.

Kommentar: Dette er den termodynamiske definisjonen. I tillegg bruker vi i dette faget ordet også mer i betydningen av selve systemet hvor prosessen (produksjonen) skjer: En prosess er da et system (anlegg) med inn- og utstrømmer (føde- og produktstrømmer); f.eks. ammoniakprosessen eller destillasjonsprosessen.

Reversibel prosess - (tenkt) prosess der de drivende krefter til enhver tid er null slik at prosessen hele tiden er i likevekt (både internt og med sine omgivelser). (En slik prosess er ofte ikke praktisk realiserbar fordi den ville ta uendelig lang tid, men en tenkt reversibel prosess mellom to gitte tilstander kan likevel brukes til å beregne endringen av tilstandsvariable for en reell prosess.)

Satsvis (batch) prosess - Prosess der tilsats av føde og/eller uttapping av produkt *ikke* skjer kontinuerlig. Dette inkluderer enhver prosess som foregår i et lukket system. *Eksempel:* Reaksjon i et begerglass.

Satsvise prosesser brukes industrielt for små produksjonsmengder (typisk med årsproduksjon mindre enn 500 tonn/år) og når stor fleksibilitet ønskes.

Kontinuerlig prosess - Prosess med kontinuerlig føde og kontinuerlig uttapping av produkt, dvs. et spesialtilfelle av et åpent system.

De fleste storskala prosesser med årsproduksjon større enn ca. 5000 tonn/år foregår kontinuerlig. En ulempe med et kontinuerlig anlegg er at det er spesialtilpasset den aktuelle føde og produkt, og man regner at det tar minimum 3 år å få en ny kontinuerlig prosess produksjonsklar - dette kan overstige markedslevetiden for enkelte spesialprodukter.

Forskjellen mellom en satsvis og kontinuerlig prosess er illustrert i Figur 1.1.

Stasjonær (steady-state) prosess - Prosess (kontinuerlig) der alle variable er uavhengig av tiden (NB. Det betyr ikke nødvendigvis at ikke "skjer noe" - de ulike bidragene kan være i balanse som for reaksjon i en blandetanksreaktor).

Ikke-stasjonær eller dynamisk prosess - Prosess der parametrene varierer med tiden, f.eks. koking av poteter.

Figure 1.1: Kontinuerlig og satsvis prosess

Annet*isoterm*: konstant temperatur*isobar*: konstant trykk*isochor*: konstant volum*isentalpisk*: konstant entalpi*isentropisk*: konstant entropi

1.7 Beskrivelse av kjemiske reaksjoner

Følgende uttrykk brukes for å beskrive kjemiske reaksjoner.

Støkiometrisk koeffisient ν (gresk bokstav ny)] - defineres ved å skrive reaksjonen på formen

$$0 = \sum_i \nu_i A_i$$

F.eks. for reaksjonen $2H_2O = 2H_2 + O_2$ er $\nu_{H_2O} = -2$, $\nu_{H_2} = 2$ og $\nu_{O_2} = 1$.

Reaksjonsomfang (*extent of reaction*) ξ (gresk bokstav ksi) for en gitt reaksjon - Ekstensiv størrelse som viser hvor langt en spesifikk reaksjon er gått (uavhengig av hvilken komponent man ser på).

$$\xi = \frac{\text{mol komponent dannet ved den aktuelle reaksjon}}{\text{støkiometrisk koeffisient for komponenten}} \quad (1.13)$$

Begrensende reaktant - (ofte kalt nøkkelreaktant) er den reaktanten som bestemmer den maksimalt oppnåelige verdien for reaksjonsomfanget ξ for den ønskede reaksjonen.

Omsetningsgrad (*conversion*) X for en gitt komponent - Fraksjon av reaktant som omsettes (dimensjonsløs størrelse mellom 0 og 1).

$$X = \frac{\text{mol reaktant omsatt}}{\text{mol reaktant tilført}} \quad (1.14)$$

For en gitt reaksjon vil omsetningsgraden være ulik for ulike reaktanter, og hvis ikke annet er angitt er vanligvis omsetningsgraden definert for den begrensende reaktanten. Ovennevnte refererer seg vanligvis til omsetningsgraden for reaktoren (for hver passering). For tilfeller der uomsatt reaktant resirkuleres kan man også definere en **total omsetningsgrad** for prosessen (*overall conversion*).

Selektivitet ϕ (*selectivity*) - Dette brukes i forbindelse med bireaksjoner og er definert som fraksjon av omsatt reaktant (vanligvis begrensende) som danner ønsket produkt.

$$\phi = \frac{\text{mol reaktant omsatt til ønsket produkt}}{\text{mol reaktant omsatt totalt}} \quad (1.15)$$

Her omfatter ‘omsatt totalt’ også det som danner biprodukt. ϕ ligger mellom 0 og 1, og er $\phi = 1$ hvis det ikke er noen bireaksjon.

Kommentarer:

- Det er mange ulike betegnelser ute og går når det gjelder selektivitet, men jeg synes at ovenstående definisjon er den mest hensiktsmessige.
- Levenspiel (1999) kaller ϕ for *fractional yield*, mens Scott Fogler (1992) kaller ϕ for *reaction yield* og bruker symbolet Y_D .
- En annen vanlig definisjon av “selektivitet” er utbytteforholdet (brukt av både Levenspiel og Scott Fogler)

$$S = \frac{\text{mol reaktant omsatt til ønsket produkt}}{\text{mol reaktant omsatt til biprodukt(er)}} \quad (1.16)$$

Størrelsene ϕ og S henger nært sammen siden

$$S = \frac{\phi}{1 - \phi} \quad (1.17)$$

men ϕ har den fordel (etter min mening) at den ligger mellom 0 og 1, mens S ligger mellom 0 og ∞ .

- Egentlig er det enda mer komplisert, fordi utbytteforholdet ofte defineres (f.eks. av Felder og Rousseau, 1986, og Scott Fogler, 1992) som $S' = (\text{mol ønsket produkt})/(\text{mol biprodukt})$. Dette gir en annen tallverdi enn for S i (1.16) med mindre det går med like mange mol reaktant til å danne 1 mol ønsket produkt som å danne 1 mol biprodukt. Man må derfor være svært forsiktig å sjekke definisjonen når man leser litteraturen. I denne boka vil vi holde oss til selektiviteten ϕ som alltid ligger mellom 0 og 1.

Utbytte Y (*yield*) - Dette er annen nært relatert størrelse som benyttes når det er bireaksjoner. Utbyttet er definert som mengden (ønsket) produkt dannet som fraksjon av det teoretisk oppnåelige (vanligvis fra begrensende reaktant), dvs.

$$Y = \frac{\text{mol produkt dannet}}{\text{mol produkt hvis all tilført reaktant dannet produkt}} \quad (1.18)$$

Med litt tankevirksomhet finner vi at dette er ekvivalent med følgende

$$Y = \frac{\text{mol reaktant omsatt til produkt}}{\text{mol reaktant tilført}} \quad (1.19)$$

Y ligger mellom 0 og 1. Hvis ikke annet er angitt er vanligvis utbyttet definert for den begrensende reaktanten.

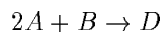
Størrelsene utbytte Y , selektivitet ϕ og reaksjonsgrad X henger sammen gjennom følgende ligning:

$$Y = \phi X \quad (1.20)$$

Utbytte er her definert for reaktoren alene (“utbytte over reaktoren”), men den kan også defineres for hele prosessen (**totalt utbytte**). Totalt utbytte er ofte mye høyere enn utbytte over reaktoren fordi uomsatt reaktant resirkuleres.

Kjemikere (de som arbeider i lab-skala) tar vanligvis også hensyn til tap ved separasjon etc. ved beregning av utbytte, men det er ikke med i ovenstående definisjon siden vi snakker om “mol produkt dannet” og ikke “mol produkt”.

Eksempel 1.2 *For å forstå forskjellen mellom de ulike definisjonene la oss anta at begrensende reaktant A omdannes til ønsket produkt D og uønsket biprodukt U etter følgende reaksjoner*



Det tilføres 4 mol av reaktant A (for at A skal være begrensende må vi da ha minst 2 mol B i føden), og 3 mol A omsettes til D og 0.2 mol A omsettes til U . Omsetningsgraden av begrensende reaktant A er da

$$X_A = \frac{3 + 0.2}{4} = 0.8$$

Selektiviteten for omsetningen av A til produkt D er

$$\phi = \frac{3}{3.2} = 0.9375$$

Fra (1.19) er utbyttet av D fra A

$$Y = \frac{3}{4} = 0.75,$$

og vi har som forventet fra (1.20) at $Y = \phi X_A$. Videre er reaksjonsomfanget for de to reaksjonene

$$\xi_1 = \frac{-3}{-2} = 1.5 \text{ mol}, \quad \xi_2 = \frac{-0.2}{-1} = 0.2 \text{ mol}$$

1.8 Enhetsoperasjoner

Utviklingen av kjemiteknikken (*chemical engineering*) som fagfelt henger nær sammen med begrepet enhetsoperasjoner. Man fant ut at det var visse operasjoner som ofte var felles i en papirfabrikk, et meieri eller i et raffineri, og det forenklet forståelsen og beskrivelsen av prosessene vesentlig. Noen typiske enhetsoperasjoner (her listet alfabetisk) er:

Absorber eller absorpsjonskolonne. Kolonne med to fødestrømmer (gass og væske) og to produktstrømmer (gass og væske) der hensikten er at en “tung” komponent skal fjernes fra gassen ved at den overføres til (absorberes i) væsken. I en **strippekolonne** skjer prosessen med motsatt fortegn, dvs. en “lett” komponent skal fjernes (strippes) fra væsken og overføres til gassen.

Destillasjonskolonne. Kolonne der en fødestrøm F (vanligvis væske) separeres i en “tung” væskestrøm B (bunnprodukt) og en “lett” destillatstrøm D (vanligvis væske). Det utnyttes at flyktigheten (damptrykket) til ulike komponenter er ulikt. I toppen av kolonnen (over fødepunktet) absorberes tung komponent i væsken; i bunndelen strippes lett komponent fra væsken. Derved oppkonsentreres lett komponent i toppen og tung komponent i bunnen. Gassstrømmen (oppkok) i bunnen av kolonnen genereres ved at varme tilføres ved høy temperatur i en *koker* (*reboiler*). Væskestrømmen (refluks) i toppen av kolonnen genereres ved at omtrent samme varmemengde fjernes ved en lavere temperatur i en *kondensator* (*condenser*). Kokeren og kondensatoren er begge varmevekslere.

Ekstraksjonsprosess. En motstrømsprosess (vanligvis) der en komponent utveksles mellom to væskestrømmer.

Kolonne eller Tårn. Motstrømsapparat hvor en oppstigende gass-strøm kontaktes med en væskestrøm som renner nedover med hensikt å utveksle en eller flere komponenter mellom de to strømmene. Det ønskes størst mulig kontaktareal mellom de to fasene. For oppnå dette brukes som “innmat” enten plater (platekolonne) eller fyllmateriale som f.eks. Rashig-ringer (pakket kolonne eller fylt kolonne).

Kompressor. Enhet som øker trykket til en gass-strøm ved å tilføre mekanisk arbeide (akselarbeide eller shaft work, W_s). Virkningsgraden η angir fraksjonen av tilført arbeide som omdannes til “nyttig” økning i trykket (det resterende øker temperaturen pga. friksjonstap). En **vifte** er en enkel kompressor der formålet hovedsaklig er forflytning av masse og ikke trykkøkning.

Krystallisator. Prosess der faste krystaller felles ut av overmettet væske.

Membranprosess. Utveksling av masse mellom to strømmer (gass eller væske) gjennom en porøs vegg (membranen).

Pumpe. Brukes til å øke trykket til en væske-strøm ved å tilføre mekanisk arbeide.

Reaktor. Enhet der det skjer en kjemisk omsetning. Ulike typer reaktorer er: Blandetanksreaktor (CSTR), stempelstrømreaktor (*plug flow reactor*), satsvis (*batch*) reaktor.

Scrubber (vasker). Fellesbetegnelse for en del enheter der vann brukes til å fjerne partikler, dråper eller komponenter fra en gass-strøm.

Separator. Fellesbetegnelse for mange forskjellige enhetsoperasjoner (typisk tanker eller “dunker”) hvor en strøm separeres i to (eller flere) strømmer med ulik sammensetning. Eksempler: gass/væske separator (flashtank), væske/væske separator etc.

Turbin (ekspansjonsmaskin). Her tar man ut mekaniske arbeide (W_s) fra trykkpotensialet (dvs. fra en trykkforskjell). En gassturbin er det motsatte av en kompressor.

En del av en gassturbin kan være en **dyse** hvor trykkpotensialet omsettes til kinetisk energi, og den kinetiske energien kan deretter omsettes til mekanisk arbeide ved bruk av skovler.

I en ideell gassturbin utvikles ingen friksjonsvarme slik at all trykkpotensialet omsettes til mekanisk arbeide (hvis prosessen er adiabatisk ($Q = 0$) betyr dette at gassens entropi er konstant).

En **Joule-Thompson ventil** er en ekspansjonsprosess hvor man ikke tar ut noe mekanisk arbeide, dvs. pV -arbeidet i gassen omdannes til indre energi (hvis $Q = 0$ betyr dette at gassens entalpi er konstant).

Varmeveksler. Enhet der varme overføres fra varm strøm til kald strøm gjennom en vegg.

Ventil. Stor “kran” der man kan justere strømmengden [kg/s] ved å endre ventilstillingen som endrer strømmingstversnittet.

med flere...

Spesielt er det mange andre mekaniske enhetsoperasjoner som håndterer faste stoffer og væskepartikler:

- blander
- dekanter

- dråpefanger, koalisator
- elektorstatisk filter
- filter, filterpresse
- flotasjonsprosess
- granuleringsprosess
- knuser, mølle
- sentrifuge
- sedimenterings-separator
- sikte
- skrue (pumpe for faste stoffer)
- syklon, hydrosyklon
- tørker
- venturivasker

og flere. Maskiningeniørene er dyktigere på mange av disse operasjonene (men maskiningeniører blir flakkende i blikket hvis en operasjon omfatter reaksjoner og spesielt hvis det blir snakk om mol...).

2

Litt fysikalsk kjemi og termodynamikk

I dette kapitlet går vi igjennom en del emner i fysikalsk kjemi og termodynamikk som antas i det vesentlige kjent fra tidligere fag som fysikk, kjemi og fysikalsk kjemi.

Fremstillingen er mer i form av en oversikt enn en lærebok. Det forutsettes at man går til andre bøker (f.eks. Atkins) for å lære mer dersom noen av emnene er nye. De viktige emnene for oss vil bli tatt opp og repetert i senere kapitler.

2.1 Begreper

Vær sikker på at du kjenner følgende (se f.eks. definisjonslisten på side 14):

- System (åpent, lukket, isolert, adiabatisk)
- Omgivelser
- Prosess
- Tilstand
- Intensive og ekstensive variable
- **Hva er trykk p ?** Trykket i en gass kan måles ved at man har likevekt med det hydrostatisk trykk for en væskesøyle i vakuum og man avleser høyden h . Trykket er definert som $p = F/A$ der fra Newtons 2. lov $F = mg$. Videre er $m = \rho V = \rho h A$ og vi har at det hydrostatiske trykk er

$$p = \rho g h$$

F.eks. tilsvarer en vannsøyle på $h = 10$ m et trykk på

$$p = 1000[kg/m^3] \cdot 10[m/s^2] \cdot 10[m] = 10^5 N/m^2 = 10^5 Pa = 1 bar$$

For kvikksølv (Hg) er tettheten mye høyere og 1 bar tilsvarer en væskesøyle på omtrent $h = 0.75$ m = 750 mm.

- **Hva er temperatur T ?**

Makroskopisk: Vi observerer at systemets tilstand endres (f.eks. volum eller trykk) når det kommer i berøring med et annet system pga. forskjell i en egenskap som vi kaller temperatur. Mer spesifikt vil **varme Q** overføres fra høy til lav temperatur.

Måling av temperaturen kan f.eks. gjøres med et kvikksølvtermometer. Her utnytter man at kvikksølv utvider seg når temperaturen øker. I industrien bruker man som oftest termoelement der man utnytter at den elektriske ledningsevnen endres med temperaturen

Mikroskopisk (molekylnivå): Temperatur er direkte relatert intensiteten av de uordnede (kaotiske) molekylbevegelsene (f.eks. translasjon, rotasjon og vibrasjon).

- **Hva er en reversibel prosess?** En reversibel prosess er en prosess (ofte tenkt) for hvilken det finnes en komplementær prosess som bringer systemet og omgivelsene tilbake til sin opprinnelige tilstand. I en reversibel prosess er det hele tiden en balanse mellom indre og ytre krefter, slik at vi om ønskelig kan kjøre prosessen baklengs (for en reversibel prosess vil vi ikke kunne se om en film går forlengs eller baklengs i tid!).

En reversibel prosess mellom to tilstander ville i mange tilfeller ta uendelig lang tid og være uinteressant fra et praktisk synspunkt. Men man kan benytte en tenkt reversibel prosess mellom to tilstander til å bestemme endringer i tilstandsvariable som også vil gjelde for en virkelig irreversibel prosess mellom de samme tilstander. **NB. Dette er meget viktig!**

- **Hva er en tilstandsvariabel?** Dette er et meget sentralt konsept! Det viktige er at en tilstandsvariabel kun er avhengig av systemets nåtilstand og ikke hvordan man kom til tilstanden (systemet forutsettes å være i intern likevekt hver tilstand).

Dette betyr at hvis man starter i en tilstand 1 (f.eks. 1 bar, 5 m³), går til tilstand 2 (f.eks. 2 bar, 5 m³) (kanskje ved å tilføre varme), videre til tilstand 3 (f.eks. 2 bar, 3 m³) (kanskje ved å tilføre arbeide), og så går tilbake til tilstand 1 (1 bar, 5 m³) (kanskje ved å ta ut arbeide og samtidig kjøle), så er verdien av alle de tilstandsvariable uendret. Dette skrives ofte på formen (her for indre energi)

$$\oint dU = 0$$

— Eksempler tilstandsvariable: C_p , ρ , U , V , H , S , viskositet, etc. (og også p og T).

— Følgende er *ikke* tilstandsvariable: Varme Q og arbeide W .

For å beregne endringen i en tilstandsvariabel fra en tilstand til en annen benytter vi oss ofte av en *tenkt* prosess, f.eks. en reversibel prosess, mellom de to gitte tilstander.

- **Hvor mange uavhengige tilstandsvariable er det?**

For et system med gitt sammensetning (gitt antall mol av alle komponenter) er det kun 2 uavhengige tilstandsvariable, f.eks. V og p . Men man kan egentlig velge hvilket som helst annet par av uavhengige tilstandsvariable, f.eks. vi kan velge p og S , p og H , S og H , S og V , p og T osv. Vi kan da skrive de andre tilstandsvariablene som funksjon av disse to variablene, f.eks. (her for indre energi U)

$$U = U_1(p, V) = U_2(p, S) = U_3(p, H) = U_4(S, H) = U_5(S, V) = U_6(p, T)$$

(den siste kombinasjonen med p og T gir ikke en entydig verdi på U i områder med flere faser). (En god del av termodynamikkens tilsynelatende mysterier har med relasjoner mellom disse ulike koordinatsystemene.)

- **Termodynamiske diagrammer.**

Figure 2.1: Typiske termodynamiske diagrammer for ren komponent

Isotermene er vist med tynne linjer med stigende temperatur oppover i diagrammet. Tykke linjer representerer faseovergang mellom gass og væske, med væske til venstre, tofase i midten og gass til høyre. C er det kritiske punkt.

Ved å bruke de to valgte tilstandsvariablene som akser i et koordinatsystem kan verdien av de øvrige tilstandsvariable fremstilles i et konturplott – dette er de såkalte tilstandsdiagrammer eller termodynamiske diagrammer; se Figur 2.1. Bruk av p og V som uavhengige variable (akser), hvor p fremstilles som funksjon av V for konstante verdier av T (isotermene) og konstante verdier av S (isentropene), er hensiktsmessig når man ser på lukkede systemer, og vil bli benyttet i dette kapitlet. Men ved praktiske

beregninger er det mest vanlige å bruke diagrammer med p og H eller H og S som uavhengige variable (akser) (se Appendix A).

2.2 Tilstandsligning for ideell gass

Med ordet “tilstandsligning” tenker man vanligvis på en ligning som beskriver hvordan volumet avhenger av trykk og temperatur (og eventuelt sammensetning).

La oss betrakte et lukket system med gitt sammensetning. Fra observasjoner har man funnet at alle gasser (i alle fall ved tilstrekkelig lavt trykk) tilfredsstiller følgende lover

Boyle’s lov: $pV = \text{konstant}$ (ved konstant T)

Charles’ lov: $V = \text{konstant} \cdot T$ (ved konstant p)

Avogadro’s lov: $V = \text{konstant} \cdot n$ (ved konstant p og T)

Avogadro’s lov sier at like volumer av gasser ved samme trykk og temperatur inneholder like mange molekyler (like mange mol).

Ved å kombinere de tre “lovene” utledes den ideelle gassloven

$$pV = \underbrace{\text{konstant}}_R \cdot nT$$

der vi skal merke oss at gasskonstanten R er den samme for alle gasser og gassblandinger (av atomer og molekyler).

Hvis vi betrakter en gassblanding der $x_i = n_i/n$ er molbrøken av komponent i , så er det hensiktsmessig å *definere partialtrykket* p_i av komponent i som

$$p_i \triangleq x_i p \quad (2.1)$$

Siden $\sum x_i = 1$ må totaltrykket være lik summen av partialtrykkene

$$p = p_1 + p_2 + \cdots p_i + \cdots = \sum p_i$$

(dette gjelder for både ideelle og relle gasser). **Dalton’s lov** sier at for ideell gass er partialtrykket lik det trykket komponenten ville hatt om den var alene

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}$$

Ideell gasslov kan også utledes fra kinetisk gassteori. Det virker noe rart at et gitt antall (f.eks. 1 mol = $6.022 \cdot 10^{23}$ molekyler) lette molekyler (f.eks.

hydrogen) utøver samme trykk som det samme antall tyngre molekyler (f.eks. luft), men det skyldes at de lette molekylerne ved en gitt temperatur beveger seg med større hastighet.

Eksempel. Gjennomsnittshastigheten (*rms*) *v* for translasjon for luft ved 298 K er fra kinetisk gassteori direkte gitt av temperaturen

$$v = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8.31 \cdot 298}{29 \cdot 10^{-3}}} = 506 \text{ m/s}$$

Hastigheten for hydrogen ved samme temperatur er 1927 m/s.

Eksempel 2.1 NB. Se på noen enkle eksempler!

Reelle gasser

Ideell gasslov gjelder best ved lave trykk og høye temperaturer. Det er utviklet mange forbedrede ligninger for å beskrive reelle gasser. Den mest kjente er van der Waals tilstandsligning

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \quad (2.2)$$

der *a* er en empirisk parameter som beskriver i de tiltrekkende kreftene som virker mellom molekylerne, og *b* er en empirisk parameter som beskriver det volumet selve molekylerne opptar.

2.3 Arbeide, varme og energi

Arbeide, varme og energi er meget sentrale begreper for oss som man trenger litt for å bli fortrolig med (det tok vitenskapen flere hundre år å finne ut av det).

- **Hva er arbeide *W* ?** Arbeide er et mål for energioverføringen når et legeme (system) flyttes under påvirkning av en kraft. Arbeide er vanligvis enkelt å observere og derved relativt enkelt å forstå. Hvis vi f.eks. løfter en stein på 1 kg opp 1m fra bakken så må vi tilføre et arbeide (kraft · vei) $W = Fl = mgl = 1 \text{ kg} \cdot 10 \text{ ms}^{-2} \cdot 1 \text{ m} = 10 \text{ J}$. Det finnes mange former for arbeide:

- **trykk-volum arbeide** ($W_{pV} = - \int p_{ex} dV$; se under)
- **elektrokjemisk arbeide** (W_{el} ; f.eks. i et batteri)
- **mekanisk akselarbeide** (W_s , *shaft work*; f.eks. pumpe- eller kompresjonsarbeide i en kontinuerlig prosess der de ikke er volumendringer)

- og annet arbeide (W_{annet}), f.eks. overflatearbeide for å endre systemets overflate.
- Det totale tilførte arbeidet er

$$W = W_{pV} + W_s + W_{el} + W_{\text{annet}}$$

I denne boka vil vi kun se på tilfeller der vi trenger de to første leddene, dvs.

$$W = W_{pV} + W_s$$

og med mindre annet er sagt vil vi også anta vi ikke har noe akselarbeide, dvs. $W_s = 0$.

- **Hva er energi E ?** Den klassiske definisjonen av energi er “evne til å utføre arbeide” Men dette er egentlig en dårlig definisjon, fordi arbeide omdannet til varme (termisk energi), f.eks. pga. friksjon, er tapt som kilde til arbeide (se termodynamikkens 2. lov). Man burde heller si at energi er evnen til å utføre arbeide *eller* avgi varme, og at energi er en konserveret størrelse.

En del energiformer som inngår i energien E er

- **Kinetisk energi E_K** : makroskopisk bevegelse der masse-middelpunktet beveger seg. (Eksempel: Hastigheten av en gass i et rør)
- **Rotasjonsenergi E_R** : makroskopisk bevegelse der masse-middelpunktet er i ro. (Eksempel: Væske som roterer (*swirl*) i en tank)
- **Potensiell energi E_P** : stillingsenergi i forhold til et referansenivå. (Eksempel: En tank med væske som står over bakkenivå)
- **Elektrisk energi E_E** .
- **Overflateenergi (*surface*) E_S**
- **Indre energi U** : En tilstandsvariabel som angir energien i et system (når vi ser bort fra energi relatert til magnetiske, elektriske og andre felt). Indre energi er den viktigste energiformen for våre systemer. Noen ganger er det hensiktsmessig å se på indre energi som summen av termisk energi, kjemisk bindingsenergi og latent energi (som frigjøres ved faseovergang). Her er termisk energi et uttrykk for den mikroskopiske kinetiske energien fra den uordnede bevegelsen av molekylene.
- Den total energien for systemet er summen av alle disse energiformene

$$E = U + E_K + E_R + E_P + E_E + E_S + E_{\text{annet}}$$

- **Hva er varme Q ?** Varme er energi som overføres ved kontakt av systemer med ulik temperatur.

For et lukket system finnes det altså to måter å overføre energi på, nemlig ved varme og arbeide. Forskjellen mellom de to er:

Arbeide - organisert energioverføring

Varme - kaotisk (termisk) energioverføring.

Merk at varme ikke er inkludert i systemets energi E , fordi varme er en energiform som har med energioverføringer mellom systemer. Riktignok hender det at man snakker om "varme" i betydningen "termisk energi" (dvs. molekylens kinetiske energi som inngår i U og derved i E), men dette er egentlig galt. Det som derimot er riktig er at varme er overføring av termisk energi fra et system til et annet.

- **Hva er sammenhengen mellom energi, arbeide og varme?** Termodynamikkens 1. lov (*energibalansen*) sier at energi er en konserverte størrelse. Mer presist er for et lukket system endringen (økningen) i systemets energi lik summen av tilført arbeide og tilført varme

$$\Delta E = Q + W$$

Her er $\Delta E = E_f - E_i$ der E_i er energien i initialtilstanden og E_f er energien i slutt-tilstanden (f står for *final*).

For våre systemer er ofte indre energi den eneste energiformen som endres slik at $\Delta E = \Delta U$, slik at termodynamikkens 1. lov (energibalansen) for et lukket system blir

$$\Delta U = Q + W \quad (2.3)$$

Generaliseringen av energibalansen til åpne systemer er diskutert i kap. 2.7.

2.4 Trykk-volum arbeide for lukket system

Anta at systemet har trykk p og omgivelsene har trykk p_{ex} (*external*). Vi skal beregne trykk-volum arbeidet $W = W_{pV}$ når systemet ekspanderer (volumet øker).

Anta at massen i systemet befinner seg i en sylinder med areal A [m²] og at vi kan endre volumet ved å flytte et stempel. Anta at volumet av systemet endres differensielt med dV [m³] slik at stemplet flyttes veien $dl = dV/A$ [m]. Arbeidet som systemet utfører på omgivelsene når stemplet dyttes ut er kraft $\cdot$ vei, der kraften er $p_{ex}A$ [N], dvs. utført arbeide er

$$(-dW) = p_{ex}A dl = p_{ex}dV \quad (2.4)$$

(det negative fortegnet skyldes kovensjonen om at W er *tilført* arbeide). Integrert fra initialtilstanden til slutttilstanden blir utført arbeide

$$(-W) = (-W_{pV}) = \int_{V_i}^{V_f} p_{ex}dV \quad (2.5)$$

der V_i er volumet i initialtilstanden og V_f er volumet i slutttilstanden (*final*). Merk at vi må bruke det ytre (omgivelsenes) trykk p_{ex} for å beregne arbeidet.

For en **reversibel prosess** har vi hele tiden balanse mellom kreftene slik $p = p_{ex}$, dvs. det reversible trykk-volum arbeidet er

$$W_{pV}^{\text{rev}} = - \int_{V_i}^{V_f} p dV \quad (2.6)$$

Eksempel 2.2 Irreversibel prosess. For en irreversibel (spontan, naturlig) prosess vil det være en forskjell mellom trykkene p og p_{ex} . F.eks. må vi ved en ekspansjon med $\Delta V > 0$ ha at $p > p_{ex}$. Følgende spørsmål synes betimelig (alle fall har jeg lurt på det):

- Hvor blir det av resten av arbeidet, $|(p - p_{ex})|\Delta V$?

Betrakt et system (A) med trykk p_A som ekspanderer ($dV_A > 0$) mot et annet system (B) med et lavere trykk p_B . Vi har at $dV_B = -dV_A$. Vi antar at volumendringene er små slik at trykkene kan antas konstant. Arbeidene som tilføres systemene er fra (2.4) gitt ved

$$dW_A = -p_B dV_A \quad \text{tilført A}$$

$$dW_B = -p_A dV_B \quad \text{tilført B}$$

Men merk at arbeidet som utføres av system A, $(-dW_A) = p_B dV_A$ (en positiv størrelse), er mindre enn arbeidet som er tilført system B $dW_B = p_A dV_A$ (også en positiv størrelse), dvs. det har "forsvunnet" et arbeide $(p_A - p_B)dV_A$. Hvor er det blitt av dette?

Svaret er at dette arbeidet under den irreversible ekspansjonen har blitt omdannet til termisk energi (vi kan f.eks. tenke oss at skilleveggen mellom de to systemene ble akselert opp til en viss hastighet, og at denne ved en "bråstopp" ble omdannet til termisk energi).

Hvis ekspansjonen fortsetter vil de to systemene etterhvert få samme trykk, og all den "potensielle energien" som lå i trykforskjellen mellom de to systemene vil for alltid være forsvunnet. Merk at hvis vi betrakter summen av de to systemene som ett isolert system, så er systemets (totale) energi konstant, men "kvaliteten" av energien er forringet; dette er et uttrykk for termodynamikkens 2. lov.

Reversibelt pV -arbeide for ideell gass.

For en ideell gass kan vi utlede analytiske uttrykket for det reversible pV -arbeidet. Vi får for et lukket system

$$W_{pV}^{\text{rev}} = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV \quad (2.7)$$

Men for å beregne integralet må vi spesifisere prosessen (“veien”) i mer detalj og vi skal her betrakte det enkle tilfellet med konstant temperatur.

Konstant temperatur (isoterm prosess). I dette tilfellet fås

$$W^{\text{rev}} = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_i}{V_f} = nRT \ln \frac{p_f}{p_i} \quad (2.8)$$

hvor $V_i/V_f = p_f/p_i$ siden $pV = \text{konstant}$ for en isoterm prosess.

2.5 Indre energi som tilstandsfunksjon

At indre energi er en tilstandsfunksjon er helt fundamentalt.

Indre energi. Det finnes en tilstandsfunksjon som vi kaller indre energi U som er entydig bestemt av systemets tilstand. I et *lukket system* er endringen i U lik summen av tilført varme og arbeide,

$$\boxed{dU = \delta Q + \delta W} \quad (2.9)$$

Den siste ligningen er den differensielle formen av termodynamikkens 1. lov $\Delta U = Q + W$, og hvis du kikker nøye etter ser du at vi bruker “vanlig” differensial for U (dU) og en “krøll” differensial for Q og W (δQ og δW). Dette er en standard måte å vise at U er en tilstandsfunksjon, mens Q og W *ikke* er tilstandsfunksjoner.

Merk at ovenstående utsagn ikke er bevist, dvs. det må betraktes som et *postulat*¹. Men utsagnet virker rimelig og til nå er det ingen som har funnet noen tilfeller hvor det ikke holder.

Konstant volum. For å få en fysisk forståelse av hva indre energi er, la oss betrakte et lukket system med konstant volum der det ikke tilføres noe akselarbeide slik at $W = 0$. Energibalansen (termodynamikkens 1. lov) gir at

$$\Delta U = Q \quad (2.10)$$

dvs. for et lukket system med konstant volum er endringen i indre energi lik tilført varme. Dette gir en praktisk måte for å måle sammenhengen mellom indre energi og temperatur; vi måler temperatur som funksjon av tilført varme som temperatur i en beholder med konstant volum (*bombekalimetri*).

¹ Et postulat eller aksiom er en sannhet som ikke bevises; det er kanskje en liten forskjell ved at et aksiom er noe som regnes som opplagt mens et postulat ikke nødvendigvis er opplagt.

2.6 Entalpi

Entalpi er avledet men likevel hensiktsmessig størrelse. Definisjonen av entalpi er

$$H = U + pV \quad [\text{J}] \quad (2.11)$$

hvor p er systemets trykk $[\text{N/m}^2]$ og V er systemets volum $[\text{m}^3]$ (La oss sjekke om leddet pV virkelig har enheten $[\text{J}]$: $p [\text{N/m}^2] \cdot V [\text{m}^3]$ gir enheten $[\text{Nm}]$ som er det samme som $[\text{J}]$.)

Entalpi er naturligvis også en tilstandsfunksjon siden U , p og V alle er tilstandsfunksjoner.

Den tilhørende molare ($n = 1$ mol) entalpien er

$$H_m = U_m + pV_m \quad [\text{J/mol}] \quad (2.12)$$

hvor V_m er molvolumet $[\text{m}^3/\text{mol}]$. Vi har at $H_m \approx U_m$ for de fleste faste stoffer og væsker fordi molvolumet V_m er lite i slike "kondenserte" faser. For eksempel er for vann tettheten $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$ og molvekten er $M = 18 \text{ g/mol}$ slik at molvolumet er $V_m = M/\rho = 18 \cdot 10^{-3}/1000 = 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ som er mer enn faktor 1000 mindre enn et typisk molvolum for en gass (f.eks. er molvolumet for ideell gass ved 298 K og 1 bar lik $24.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$).

For en *ideell gass* er $pV_m = RT$ og vi har at

$$H_m = U_m + RT \quad \text{J/mol} \quad (2.13)$$

Entalpi og lukket system. For å få en fysisk forståelse av hva entalpi er la oss betrakte et lukket system med konstant trykk. Systemets volum vil variere som funksjon av temperaturen, og vi betrakter her tilfellet reversibelt trykk-volum arbeide (dvs. $p_{ex} = p = \text{konstant}$). Vi får da at $W^{\text{rev}} = -\int_{V_i}^{V_f} p dV = -p(V_f - V_i) = -p\Delta V$ og energibalansen blir

$$\Delta U = Q^{\text{rev}} - p\Delta V$$

der superskript $^{\text{rev}}$ angir at pV -arbeidet er reversibelt. Men fra definisjonen av entalpi gjelder ved konstant trykk

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

Energibalansen kan derfor i dette tilfellet skrives

$$\Delta H = Q^{\text{rev}} \quad [\text{J}] \quad (2.14)$$

Vi konkluderer derfor med at for et lukket system med konstant trykk og reversibelt trykk-volum arbeide er endringen i systemets entalpi lik tilført varme.

Kommentar. En uheldig følge av bruken av (2.14) er at mange tror at bruken av entalpi er begrenset til prosesser med konstant trykk. Men dette er helt feil som vi skal senere når vi betrakter kontinuerlige (åpne) prosesser.

2.7 Åpent system (kontinuerlig prosess)

De fleste av ligningene gitt over er begrenset til lukkede systemer, mens vi i dette faget er mest interessert i åpne systemer. Ligningene gitt over er likevel nyttige for åpne systemer fordi endringen i en tilstandsvariabel (f.eks. H , U eller S) mellom to tilstander 1 og 2 er den samme uansett om prosessen foregår i et åpent eller lukket system (dvs. vi kan beregne endringene fra en tenkt prosess i et lukket system). (NB! Dette er meget viktig!)

Energibalansen (termodynamikkens 1. lov) sier at

$$\text{Lukket system : } U_f - U_i = Q + W \quad (2.15)$$

Generaliseringen av denne er (se (5.2):

$$\text{Åpent system : } U_f - U_i = U_{\text{inn}} - U_{\text{ut}} + Q + W \quad (2.16)$$

der U_{inn} er indre energi som tilføres med innstrømmen(e), og U_{ut} er indre energi som fjernes med utstrømmen(e). Her skriver vi som før $W = W_{pV} + W_s$ der W_{pV} er trykk-volum arbeide og W_s er akselarbeide. For et lukket system fås da fra (2.5) at

$$\text{Lukket system : } U_f - U_i = Q - \int_{V_1}^{V_f} p_{\text{ex}} dV + W_s \quad (2.17)$$

En viktig forskjell for åpne systemer er et at prosess-strømmen også utfører et pV -arbeide på systemet idet den “trenger” seg inn i systemet – og summen av dette arbeidet og strømmens indre energi viser seg å være lik entalpien. Energibalansen for et åpent system blir da (se (5.8)

$$\text{Åpent system : } U_f - U_i = H_{\text{inn}} - H_{\text{ut}} + Q - \int_{V_1}^{V_f} p_{\text{ex}} dV + W_s \quad (2.18)$$

Et viktig spesialtilfelle er *stasjonære prosesser* hvor alle variablene er uavhengig av tiden, dvs. $U_f = U_i$ og $V_i = V_f$, og energibalansen blir

$$\text{Stasjonært åpent system : } 0 = H_{\text{inn}} - H_{\text{ut}} + Q + W_s \quad (2.19)$$

Dette er en meget viktig ligning ved praktiske beregninger. Leddet W_s kommer inn hvis vi f.eks. ønsker å øke trykket i en strøm ved komprimering (eller omvendt utnytte “trykkpotensialet” ved ekspansjon). Vi vil behandle dette i detalj i kapittel 6, der vi viser at i det ideelle (reversible) tilfellet uten friksjonstap er

$$W_s^{\text{rev}} = \int_{p_{\text{inn}}}^{p_{\text{ut}}} V dp$$

(den ligner på $-\int p dV$ men fortegnet er ulikt og p og V er ombyttet og det representerer noe helt annet!).

Øving 2.1 Betrakt en prosess der vi varmer opp en ideell gass med varmekapasitet $C_{p,m} = 30 \text{ J/mol K}$ fra 20°C til 80°C samtidig som trykket øker fra 6 bar til 8 bar. Foreslå (a) en lukket prosess, og (b) en åpen (kontinuerlig) prosess som tar systemet mellom de to tilstandene (merk at det kan være mange mulige prosesser). (c) Hva er forskjellen i entalpiendringen, arbeidet og tilført varme [J/mol] for de to prosessene? (Entalpi er en tilstandsfunksjon så entalpiendringen er den samme i begge tilfeller, men arbeid og varme vil være ulikt).

2.8 Varmekapasitet

Varmekapasiteten C_p [J/K] for et lukket system der det ikke skjer faseovergang eller reaksjon er lik varmemengden (Q) som må tilføres for å øke systemets temperatur med 1 K ved *konstant trykk*. Den tilhørende ekspansjonen antas å foregå reversibelt, slik at samme varmemengde vil frigjøres når temperaturen senkes 1 K.

Tilsvarende er varmekapasiteten C_V [J/K] for et system lik varmemengden (Q) som må tilføres for å øke systemets temperatur med 1 K ved *konstant volum*.

De matematiske definisjonene er

$$C_p \triangleq \left(\frac{\partial Q^{\text{rev}}}{\partial T} \right)_p ; \quad C_V \triangleq \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \quad (2.20)$$

hvor oppvarmingen skjer i et lukket system og det ikke er noe akselarbeide ($W_s = 0$). Men som vist i (2.14) har vi ved konstant trykk at den tilførte varmen er lik endringen i entalpi, $dQ^{\text{rev}} = dH$; og ved konstant volum har vi fra (2.10) at den tilførte varmen er lik endringen i indre energi, $dQ = dU$. Dette leder til følgende ekvivalente definisjoner av varmekapasitetene

$$C_p \triangleq \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p ; \quad C_V \triangleq \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.21)$$

Merk derfor at C_p og C_V er tilstandsfunksjoner siden H og U er tilstandsfunksjoner. Fordi V_m er lite kan man for faste stoffer og væsker vanligvis sette $C_p \approx C_V$.

Ideell gass. For ideell gass kan det vises at indre energi U kun er en funksjon av temperaturen (og uavhengig av trykket), dvs. vi kan skrive $dU = C_V dT$. Videre er $dH = dU + d(pV)$ hvor for ideell gass $pV = nRT$. Betrakt 1 mol ideell gass. Da gjelder

$$dH = d(U + pV) = dU + RdT = C_{V,m}dT + RdT = \underbrace{(C_{V,m} + R)}_{C_{p,m}} dT$$

som sier (1) at H kun er en funksjon av temperaturen for ideell gass, og (2) at differensen mellom $C_{p,m}$ og $C_{V,m}$ (ved en gitt temperatur) er lik gasskonstanten R .

NB. Her må det inn noen enkle eksempler

2.9 Adiabtisk ekspansjon av ideell gass i lukket system

Vi skal nå utlede hva som skjer ved en adiabatisk ($Q = 0$) reversibel ekspansjon av en ideell gass fra et starttrykk p_i til et sluttrykk p_f . For å forenkle uttrykkene vil vi også anta at

$$\gamma \triangleq \frac{C_p}{C_V} \quad (2.22)$$

er konstant. La oss først vise at for en slik prosess er

$$pV^\gamma = \text{konstant} \quad (2.23)$$

eller ekvivalent

$$\boxed{\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{p_f}{p_i}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \quad (2.24)$$

eller ekvivalent

$$\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^c$$

der vi har introdusert koeffisienten c

$$c = \frac{C_{V,m}}{R} = \frac{1}{\gamma - 1} \quad (2.26)$$

og den siste likheten følger siden for ideell gass $C_{p,m} - C_{V,m} = R$.

Bevis. Energibalansen for en adiabatisk prosess ($Q = 0$) med reversibelt pV -arbeide er

$$\Delta U = W^{\text{rev}} = - \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

dvs. for en liten endring i volumet gjelder

$$dU = -p dV \quad (2.27)$$

La oss her se på 1 mol gass ($n = 1$ mol). For en ideell gass er $p = RT/V$ og U kun en funksjon av temperaturen, dvs. $dU = C_V dT$. (2.27) gir da

$$C_V dT = -\frac{RT}{V} dV \Rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V}$$

Dersom C_V antas uavhengig av temperaturen fås ved integrasjon fra tilstand i til f

$$\ln \frac{T_f}{T_i} = -\frac{R}{C_V} \ln \frac{V_f}{V_i} \Rightarrow \frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{R/C_V}$$

Her er $c = R/C_V = 1/\gamma - 1$ og ved å innføre for ideell gass

$$\frac{V_i}{V_f} = \frac{T_i p_f}{T_f p_i}$$

utleder vi (2.24) og også (2.23). $\square$

La oss nå beregne pV -arbeidet W^{rev} for prosessen. Fra energibalansen for et lukket system med $Q = 0$ får vi med C_V konstant at

$$W^{\text{rev}} = \Delta U = C_V(T_f - T_i) = C_V T_i \left(\left(\frac{p_f}{p_i} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \quad (2.28)$$

- **Kommentar.** For en reversibel adiabatisk prosess er **entropien konstant** siden $\Delta S \triangleq Q^{\text{rev}}/T = 0$. Siden entropi er en tilstandsfunksjon (noe som ikke er opplagt, men det kan vises) betyr dette at ligningene over som involverer tilstandsvariable, f.eks. (2.24) og (2.23), gjelder for enhver isentropisk prosess (inklusive prosesser som ikke er reversible og for prosesser som foregår i et åpent systemer). Dette vil vi benytte senere.

Eksempel 2.3 Vi har $n = 1$ mol ideell gass ved $T_i = 400$ K og $p_i = 10$ bar som skal ekspanderes reversibelt til $p_f = 1$ bar i et lukket system. Beregn utført arbeide og tilført varme for (a) en isoterm prosess og (b) en adiabatisk prosess. Gitt: $C_{V,m} = 25$ J/mol K kan antas konstant.

(a) Ved den reversible **isoterme** prosessen er $T_f = 400$ K. Fra (2.8) er det utførte arbeidet

$$(-W^{\text{rev}}) = RT \ln \frac{p_f}{p_i} = 8.31 \cdot 400 \cdot \ln 10 = 7653 \text{ J/mol}$$

Ved en isoterm prosess er for en ideell gass $\Delta U = 0$ og det tilførte varmen er fra 1. lov lik det utførte arbeidet, dvs.

$$Q = (-W) = 921 \text{ J/mol}$$

(b) Ved den reversible **adiabatiske** prosessen er $Q = 0$ og slutttemperaturen fra (2.24) lik

$$T_f = T_i \left(\frac{p_f}{p_i} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 400 \cdot \left(\frac{1}{10} \right)^{0.249} = 225.2 \text{ K}$$

Arbeidet som tas ut under ekspansjonen er fra (2.28) lik

$$(-W^{\text{rev}}) = C_V T_i \left(1 - \frac{T_f}{T_i} \right) = 25 \cdot 400 \left(1 - \frac{225.2}{400} \right) = 4370 \text{ J/mol}$$

Det utførte arbeidet er her vesentlig mindre fordi gassen er kaldere og derved ekspanderes til et mindre sluttvolum.

Vi konkluderer derfor tilførsel av varme er gunstig ved ekspansjonsprosesser der vi ønsker å ta ut mest mulig arbeide, og omvendt er det gunstig med kjøling ved kompresjon for å redusere det tilførte kompresjonsarbeidet (NB. Dette gjelder også for kontinuerlige prosesser).

2.10 Beregning av entalpi

Entalpien er meget viktig ved praktiske beregninger. Vi skal nå se litt på hvordan entalpien kan beregnes som funksjon av temperatur og trykk og for blandinger.

2.10.1 Temperaturavhengighet

For **ideelle gasser** er entalpi kun en funksjon av temperaturen, $dH = C_p dT$, dvs. entalpien uavhengig av trykket (dette gjelder også tilnærmet for faste stoffer og væske). Hvis vi kjenner entalpien ved tilstanden 1, er da entalpien ved tilstanden 2 lik

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \quad (2.29)$$

For tilfellet med konstant varmekapasitet har vi

$$H(T_2) = H(T_1) + C_p(T_2 - T_1) \quad (2.30)$$

For numeriske beregninger bruker vi vanligvis empiriske korrelasjoner for $C_p(T)$ som funksjon av temperaturen, f.eks. på formen

$$C_p(T) = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad [\text{J/mol K}]$$

Integrasjon gir da

$$H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT = A(T_2 - T_1) + \frac{B}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{C}{3}(T_2^3 - T_1^3) + \frac{D}{4}(T_2^4 - T_1^4)$$

Merk at A , B , C , D og $C_{p,m}$ gjelder for hele blandingen. For å finne disse trenger vi data for $C_{p,i}^*$ [J/mol K] for hver ren komponent i

$$C_{p,i}^*(T) = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 \quad [\text{J/mol K}]$$

der konstantene A_i , B_i , C_i og D_i finnes i litteraturen (f.eks. se: R.C. Reid, J.M. Prausnitz & B.E. Poling, "The properties of gases and liquid", 4t Ed., McGraw-Hill, 1987). For en ideell blanding fås fra (2.34)

$$A = \sum_i x_i A_i, \quad B = \sum_i x_i B_i, \quad C = \sum_i x_i C_i, \quad D = \sum_i x_i D_i \quad (2.31)$$

der x_i er molfraksjonen.

Midlere varmekapasitet. Man kan også definere en midlere $\bar{C}_p$ over et visst temperaturintervall, f.eks. fra T_1 til T_2 ,

$$\bar{C}_p = \frac{H(T_2) - H(T_1)}{T_2 - T_1} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT}{T_2 - T_1} \quad (2.32)$$

der C_p for en ideell blanding er gitt av (2.34). Dette kan være hensiktsmessig ved håndberegninger.

Eksempel 2.4 Oppvarming av en gass-strøm. $m = 2 \text{ kg/s}$ av en ideell gass skal varmes opp fra $T_{\text{inn}} = 290 \text{ K}$ til $T_{\text{ut}} = 620 \text{ K}$. Spesifikk varmekapasitet er

$$c_p(T) = 862 + 0.43T \quad [J/kgK]$$

der temperaturen T er i K. Hvor mye varme (entalpi) må tilføres og hva er midlere varmekapasitet?

Energibalansen for en stasjonær kontinuerlig prosess gir at tilført varmemengde er

$$\begin{aligned} Q &= H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}} = m \int_{T_{\text{inn}}}^{T_{\text{ut}}} c_p(T) dT = 2 \cdot \int_{290}^{620} (862 + 0.43T) dT \\ &= 2 \cdot \left(980 \cdot 330 + \frac{0.43}{2} (620^2 - 290^2) \right) = 698 \cdot 10^3 \text{ J/s} = 698 \text{ kW} \end{aligned}$$

Den midlere varmekapasiteten i det aktuelle temperaturområdet er da

$$\bar{c}_p = \frac{(698/2) \text{ kJ/kg}}{330 \text{ K}} = 1058 \text{ J/K kg}$$

2.10.2 Ideell blanding

For **ideelle blandinger** (både for væske og gass) kan entalpien av blandingen regnes lik summen av bidragene fra komponentene, dvs.

$$H = H_m n = \sum_i H_{m,i}^* n_i \quad [J] \quad (2.33)$$

der H_m [J/mol] er den molare entalpien, $n = \sum_i n_i$ er totalt antall mol, $H_{m,i}^*$ [J/mol] er entalpien for ren komponent i ved tilsvarende betingelser (trykk og temperatur) og n_i [mol] er mengden av komponent i i blandingen. Fra dette utledes for varmekapasiteten (her på molbasis)

$$C_p = \sum_i x_i C_{p,i}^* \quad [\text{J/mol K}] \quad (2.34)$$

der $C_{p,i}^*$ er varmekapasiteten for ren komponent i og $x_i = n_i/n$ er molfraksjonen.

Tilsvarende kan man enkelt bestemme C_p for en blanding av flere strømmer som middelet av C_p for enkelt-strømmene, dvs. man kan bruke ligingene over, men la i representere strøm-nummer (istedet for komponent). Dette følger trivielt ved å evaluere strømmene som summen av sine komponenter.

Tilsvarende svar fås om man regner alt på vektbasis.

2.10.3 Trykkuavhengighet for ideell gass

For en ideell gass er entalpien uavhengig av trykket. Det samme gjelder for indre energi siden $H = U + pV = U + nRT$ for ideell gass; så hvis U er uavhengig av p så er H uavhengig av p .

Vi skal nå beskrive et forsøk som historisk ble brukt for å bevise dette. Forsøket er også beskrevet på side 84 i Atkins (men jeg liker ikke hans forklaring når det gjelder arbeidet; jeg har sendt ham en epost om det).

Eksemplet er mest tenkt som en tankevekker for de som er litt ekstra interesserte.

Eksempel 2.5 Joule eksperimentet. *Joule plasserte to metallbeholdere i et vannbad. Den ene beholderen (tank 1) var fylt med gass (luft) ved 22 atm mens den andre (tank 2) var tom (vakuum; evakuert). Før forsøket startet var temperaturen lik T_0 overalt (i vannbadet og i beholderene). Han åpnet så en ventil og lot luften fylle også den andre beholderen slik at trykket ble likt i de to beholderene. Han observerte ingen temperaturendring i vannbadet etter forsøket.*

Dersom forsøket ble nøyaktig utført kan vi ut fra det konkludere at indre energi er uavhengig av trykket i det aktuelle trykk- og temperaturområde: Vi betrakter de to beholderene som systemet og vannbadet som omgivelsene. Det er da er opplagt at $W = 0$ siden systemets volum (totalvolumet av beholderene) er konstant, og Joules observasjon om at temperaturen var uendret i badet betyr at $Q = 0$. Fra energibalansen $U_f - U_i = Q + W$ finner vi da at gassens indre energi er uendret ($U_f = U_i$) og siden temperaturen var uendret (på tross av at trykketendringen) konkluderer vi med at U for gassen er en funksjon kun av temperaturen.

Vi skal også merke oss at selv om energien er konstant i dette forsøket så har det skjedd en “degradering” av energien i og med at energien som opprinnelig var “konsentrert” i tank 1 (med høyt trykk) er blitt fordelt til begge tankene (med lavere trykk). En slik degradering (økning av entropien) skjer ved alle naturlige (spontane) prosesser.

Hva skjer før temperaturlikevekt innstilles? Vi tar her med en liten godbit som ikke er med i Atkins. Analysen over ser på hva som skjer når tiden t_f går mot uendelig slik at temperaturlikevekt er innstilt. Men før denne er innstilt vil det skje midlertidige temperaturendringer: Når ventilen åpnes vil temperaturen T_1 i tank 1 begynne å falle pga. arbeidet som gassen i tank 1 utfører på tank 2. Mer spesifikt er T_1 gitt som en funksjon av trykket p_1 ved ligningen $T_1/T_0 = (p_1/p_0)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$; se (2.24) og eksempel 10.1 på side 171. (senere vil temperaturen stige igjen til T_0 pga. varmeoverføring gjennom veggen). På den annen side vil temperaturen i tank 2 som gitt av (5.10) umiddelbart etter åpningen av ventilen stige til γT_0 , men den vil så synke fordi temperaturen i tank 1 synker (og den vil senere synke ytterligere til T_0 pga. varmeoverføringen gjennom veggen). Når tiden går mot uendelig vil som vist over alle temperaturene gå tilbake til den opprinnelige temperaturen T_0 . Men det skjer altså midlertidige endringer som også vil kunne gi midlertidige endringer i vannbadtemperaturen (avhengig av hvor god varmeoverføringen fra de to tankene er).

Talleksempel. La oss se på et konkret tilfelle der vi antar at varmeoverføringen gjennom veggene er meget langsom (f.eks. fordi tankene er isolerte). Vi antar at de to tankene er like store, at $T_0 = 300$ K, og at $\gamma = 1.4$. Ved slutten av forsøket (som her refererer seg til tiden før varmeoverføringen til vannbadet har noen effekt) har vi mekanisk likevekt, dvs. $p_1 = p_2$. Men hva er trykket? Energibalansen $U_f - U_i = 0$ med konstant C_V gir

$$n_1 C_V (T_1 - T_0) + n_2 C_V (T_2 - T_0) = 0 \quad \Rightarrow \quad n_1 T_1 + n_2 T_2 = n_0 T_0$$

Ideell gasslov gir da $p_1 V_1 + p_2 V_2 = p_0 V_0$ og med $V_1 = V_2 = V_0$ kan vi utlede at $p_1 = p_2 = p_0/2 = 11$ atm (som forventet). Temperaturen i tank 1 har da falt fra $T_0 = 300$ K til $T_1 = (11/22)^{0.4/1.4} T_0 = 0.820 T_0 = 246.1$ K. Temperaturen i tank 2 stiger initielt til $\gamma T_0 = 420$ K, men den faller så pga. temperaturfallet i tank 1. Fra massebalansen og ideell gasslov har vi ved ethvert tidspunkt at

$$n_1 + n_2 = n_0 \quad \Rightarrow \quad \frac{p_1}{T_1} + \frac{p_2}{T_2} = \frac{p_0}{T_0}$$

som med $p_1 = p_2 = p_0/2$ gir sammenhengen

$$\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} = \frac{2}{T_0}$$

og med $T_0 = 300\text{K}$ og $T_1 = 246.1\text{K}$ finner vi at ved slutten av forsøket er $T_2 = 384.1\text{K}$. Merk også at $n_1/n_2 = T_2/T_1 = 1.56 \neq 1$ på dette tidspunkt, som altså er før varmeoverføringen til vannbadet har begynt. (Etterhvert vil varmeoverføringen bidra til at vi får temperaturlikevekt med 300K overalt. Dette vil ledsages av at enda mer masse går over til tank 2 slik at vi til slutt har $n_1/n_2 = 1$.)

2.10.4 Trykkavhengighet for reelle gasser

For **reelle gasser** (og også væsker og faste stoffer) er entapien også en funksjon av trykket. Vi har da hvis vi kjenner entalpien i tilstanden (T_1, p_1) og ønsker å beregne entalpien i tilstanden (T_2, p_2) (på molbasis): ²

$$H(T_2, P_2) = H(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(T, p_1) dT + \underbrace{\int_{p_1}^{p_2} \mu_T(T_2, p) dp}_{=0 \text{ for ideell gass}} \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right] \quad (2.35)$$

der

$$\mu_T \triangleq \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \quad [\text{J/mol bar}] \quad (2.36)$$

kalles den isoterme Joule-Thompson-koeffisienten. Dersom vi antar at C_p og μ_T er konstante fås

$$H(T_2, P_2) = H(T_1, p_1) + C_p(T_2 - T_1) + \mu_T(p_2 - p_1) \quad [\text{J/mol}] \quad (2.37)$$

Fra termodynamiske identiteter kan det vises at ³

$$\mu_T = -C_{p,m} \mu \quad [\text{J/mol bar}]$$

hvor $\mu = (\partial T / \partial p)_H$ [K/bar] er **Joule-Thompson koeffisienten**. Det kan også vises at (se f.eks. øving 3.21 i Atkins, 1998)

$$\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.38)$$

² Det gitte uttrykket utledes ved å tenke oss en prosess hvor gassen først varmes opp ved konstant trykk (p_1) fra T_1 til T_2 og så ekspanderes ved konstant temperatur (T_2) fra p_1 til p_2 (husk at entalpi er en tilstandsfunksjon).

³ Skriv det totale differensial for entalpi som

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

Sett $dH = 0$ og vi finner for 1 mol

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -\mu_T / C_{p,m}$$

For ideelle gasser er det da lett å vise at $\mu_T = 0$, mens μ_T er liten for de fleste væsker og faste stoffer fordi volumet er relativt mindre for kondenserte faser.

I praksis bruker man ikke μ_T til å beregne entalpien, men man bruker istedet termodynamiske diagrammer (som vist for ammoniakk i vedlegg) eller man beregner bidraget fra ikke-idealitet numerisk fra en tilstandsligning.

2.11 Standard entalpiendringer (termokjemi)

Det viktige her er at entalpi er en tilstandsvariabel slik at entalpiendringer kan evalueres ved å betrakte en tenkt prosess mellom de gitte tilstander og legge sammen entalpibidragene for de ulike delprosessene.

Typiske delprosesser kan være:

1. **Endring i temperatur ved konstant trykk og med samme fase**,
 $\Delta_T H = H(T_2, p_0) - H(T_1, p_0)$
2. **Endring i trykk ved konstant temperatur og med samme fase**,
 $\Delta_p H = H(T_0, p_2) - H(T_0, p_1)$.
3. **Endring i fase (*transition*) ved konstant trykk og temperatur**,
 $\Delta_{\text{trs}} H$, f.eks.

$$\Delta_{\text{vap}} H \text{ for } l \rightarrow g$$

$$\Delta_{\text{fus}} H \text{ for } s \rightarrow l$$

$$\Delta_{\text{sub}} H \text{ for } s \rightarrow g$$

4. **Blanding av to eller flere stoffer ved konstant temperatur og trykk**, $\Delta_{\text{mix}} H$
5. **Kjemisk reaksjon ved konstant temperatur og trykk**, $\Delta_r H$

Den totale entalpiendringen er som sagt summen av delprosessene siden entalpi er en tilstandsfunksjon. Generelt kan man gå mange veier mellom to tilstander men entalpiendringen er alltid den samme.

Den såkalte Hess' lov er bare et spesialtilfelle av dette anvendt på kjemiske reaksjoner, der man kan evaluere entalpiendringen ved å summere entalpien for flere (tenkte) deltrinn.

En del eksempler og øvingsoppgaver i termokjemi er gitt på side 96.

2.12 Referansetilstand for energi

Det er viktig å være klar at selv om entalpi er en tilstandsfunksjon, slik at endringen i entalpi mellom to tilstander er entydig gitt, så er *ikke* den "absolutte" tallverdien av entalpien en entydig bestemt størrelse. Hvis vi oppgir

en (absolutt) entalpi $H(T, P, n_i)$ i en gitt tilstand (f.eks. for en strøm) så må denne alltid oppgis i forhold til en definert *referansetilstand* som må være den samme for alle strømmer vi betrakter.

2.12.1 Elementer som referanse (“absolutt” entalpi)

Det “tryggeste” (i den forstand at det alltid kan brukes som felles referansetilstand) er å bruke elementene i standard tilstand ved $p^\ominus = 1$ bar og 298.15 K som referanse, dvs. vi setter $H = 0$ for elementene i sin standard (naturlige) tilstand ved 1 bar og 298.15 K. Den “absolutte” entalpien $H(T, P, n_i)$ er da entalpiendringen når vi (1) tar elementene og reagerer dem for å danne de aktuelle komponenter (dannelsesvarmen $\Delta_f H^\ominus$), (2) så omdanner dem til den rette fase ($\Delta_{\text{trs}} H$), (3) deretter varmer opp blandingen fra 298.15 K til den aktuelle temperatur T , så (4) lager den aktuelle blandingen (blandingsvarmen), og til slutt (5) komprimerer blandingen fra 1 bar til det aktuelle trykk p . Vi har da at

$$H = H_1 + H_2 + H_3 + H_4 + H_5$$

der de enkelte leddene fremkommer mer detaljert som følger (vi regner her på molbasis):

- 1) **kjemisk dannelsesenergi** (danne de aktuelle komponentene i sin standard tilstand ved 1 bar / 298K fra elementene i sin standard tilstand ved 1 bar / 298 K)

$$H_1 = \Delta_f H^\ominus(298) = \sum_i n_i \Delta_f H^\ominus(i, 298)$$

hvor n_i [mol] er mengden av komponent i og $\Delta_f H^\ominus(i, 298)$ [J/mol] er entalpien for dannelsen av komponent i standard tilstand (fase).

- + 2) **energi til faseendring** (“latent varme”) (hvis blandingen har annen fase enn den “naturlige” for en eller flere komponenter)

$$H_2 = \Delta_{\text{trs}} H^\ominus = \sum_{\text{komponent med annen fase}} n_i \Delta_{\text{trs}} H^\ominus(i)$$

der $\Delta_{\text{trs}} H_i^\ominus$ [J/mol] er energien til faseendring fra standard fase til blandingens fase ved 298 K. (dette er f.eks. et positivt tall hvis komponenten er i gassfase mens standardtilstanden er fast stoff).

- + 3) **termisk energi** (“følbare varme”) Dette er for å varme opp komponentene i blandingen fra 1 bar / 298 K til 1 bar / T)

$$H_3 = H^\ominus(T) - H^\ominus(298) = \sum_i n_i \int_{298}^T C_{p,m}(i, T) dT$$

+ **4) blandingsenergi** (blande komponenter - lik 0 for ideelle blandinger)

$$H_4 = \Delta_{\text{mix}} H = n \Delta_{\text{mix}} H_m$$

hvor $\Delta_{\text{mix}} H_m$ [J/mol] er blandingsentalpien (kalles av og til løsningsvarme). Blandingsvarmen er 0 for ideelle væskeblandinger og for ideelle gasser. For reelle gasser inkluderes vanligvis blandingsentalpien i leddet H_5 for trykkkorreksjon og beregnes ved bruk av en tilstandsligning.

+ **5) trykkkorreksjon** (gå fra $p^\ominus = 1$ bar til p ; lik 0 for ideell gass og tilnærmet 0 for fast stoff og væske pga. lite molvolum)

$$H_5 = \Delta_p H = n \int_{1 \text{ bar}}^p \underbrace{\left[V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \right]}_{=0 \text{ for ideell gass}} dp$$

hvor V_m [m³/mol] er molvolumet. H_5 er 0 for ideelle gasser (der $v = RT/p$), og er nær 0 for væsker og faste stoffer siden de har et svært lite molvolum. For reelle gasser kan H_5 beregnes fra kjennskap til tilstandsligningen.

Kommentarer.

1. Dette er en måte å komme fra elementer til den aktuelle blandingen, men siden entalpi er en tilstandsfunksjon (dvs. kun avhengig av start-tilstanden (her: elementene ved 298K og 1 bar) og slutt-tilstanden (her: den ferdige blanding ved T og p) så får vi samme verdi for endringen om vi går andre veier (f.eks. først varme opp elementene og så danne komponentene etc.).
2. Vi kan alltid velge elementene som referanse fordi alle strømmer kan dannes fra dem. En annen felles referansetilstand som de fleste komponenter kan dannes fra er forbrenningsproduktene, CO_2 , H_2O , SO_2 etc. (det gir standard forbrenningsvarmer, $\Delta_c H^\ominus$).
3. Bruk av "absolutte" entalpier i energibalansen er diskutert på side 91.

Den totale entalpien H for strømmen med *elementene ved 1 bar/ 298 K som referanse* er som nevnt summen av disse entalpiendringene i disse delprosessene, dvs.

$$H = \Delta_f H^\ominus + \Delta_{\text{trs}} H^\ominus + \underbrace{(H^\ominus(T) - H^\ominus(298)) + \Delta_{\text{mix}} H + \Delta_p H}_{\substack{H^2 \\ H^1}} \quad [J] \quad (2.39)$$

Vi kommer tilbake til betydningen av H^1 og H^2 under.

2.12.2 Andre referansetilstander for entalpi

Ofte er det lite hensiktsmessig å velge elementene som referanse fordi tallene blir store eller fordi det er unødvendig:

Ingen reaksjoner. Hvis det ikke skjer noen kjemiske reaksjoner vil leddene som har med dannelsesvarme ($\Delta_f H^\ominus$) falle ut når vi beregner entalpiendringer. Det har da liten hensikt å “dra på” dette leddet blant annet fordi det ofte er meget stort i tallverdi. Man oppgir da heller entalpiinnholdet som $H = H^1$, se ligning (2.39), dvs. med *komponentene i sin standardtilstand som referanse*.

Ingen faseendring. Hvis i tillegg alle strømmene har samme fase vil leddene for latent varme som har med faseendring ($\Delta_{\text{trs}} H^\ominus$) falle ut fra energibalansen. Det har da liten hensikt å “dra på” dette leddet (igjen fordi tallverdien ofte er meget stor), og man oppgir da entalpiinnholdet som $H = H^2$, dvs. med *komponentene ved 1 bar/ 298 K i den fase som strømmene har som referanse*.

Andre tilfeller. Som man kanskje forstår finnes det ubegrenset med muligheter for valg av referansetilstand. F.eks. kan man velge en annen referansetemperatur en 298 K, og man endog velge ulike referansetemperatur for ulike komponenter. (f.eks. ved beregning av destillasjonskolonner settes ofte entalpien lik null for komponent som væske ved sitt kokepunkt). Det viktige er at man har en **felles referansetilstand** fra hvilken alle blandinger og strømmer i prosessen kan dannes.

For numeriske beregninger med datamaskin anbefales det at man alltid bruker elementene ved 298 K/1 bar som referanse slik at man er sikker på å unngå feil. For håndberegninger evaluerer vi vanligvis entalpidifferansene direkte (“metode 2”, se side 92) slik at man ikke trenger å definere referansetilstand i det hele tatt.

2.13 Indre energi, entropi og Gibbs energi

2.13.1 Indre energi

Gitt verdien for H finner vi indre energi fra

$$U = H - pV$$

Merk at $H = 0$ i referansetilstanden, men siden $pV > 0$ er $U < 0$ (og ikke lik null) i referansetilstanden.

2.13.2 Entropi

For **ideell gass** er entropiens avhengighet av trykk og temperatur gitt ved (se (7.7)):

$$S(T_2, p_2) = S(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad [\text{J/mol K}] \quad (2.40)$$

og for det spesielle tilfellet at varmekapasiteten er uavhengig av temperaturen fås

$$S(T_2, p_2) = S(T_1, p_1) + C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (2.41)$$

Merk av dette at entropien for en ideell gass avhenger av *både* trykk og temperatur, mens entalpien av en ideell gass er uavhengig av trykket.

For en **ideell blanding** er entropien ved gitt temperatur og trykk (f.eks. T_1 og p_1) fra (7.23) gitt ved

$$S(T_1, p_1) = \sum_i x_i S_i^*(T_1, p_1) - \sum_i x_i R \ln x_i \quad [\text{J/mol K}] \quad (2.42)$$

der x_i er molfraksjonen. Vi merker oss altså at vi i tillegg til de rene komponenters entropi, S_i^* , har et positivt bidrag til entropien, $-\sum_i x_i R \ln x_i$ (merk at $\ln x_i$ er negativ), fra selve blandeprosessen.

Ifølge termodynamikkens 3. lov er entropien S lik 0 for en perfekt krystall i det absolutte nullpunkt ("fullstendig orden"), men denne tilstanden er upraktisk som referanse. For entropi velger vi derfor vanligvis *samme referansetilstand som for entalpi* (f.eks. elementene ved 298K / 1 bar) og definerer $S = 0$ her. Merk at valget av referansetilstand ikke har noe å si for sluttsvaret fordi vi uansett kun er interessert i entropiendringer.

2.13.3 Gibbs energi

Gitt entalpien H og entropien S finner vi Gibbs energi G som

$$G = H - TS$$

Siden $H = 0$ og $S = 0$ i referansetilstanden (vanligvis elementene ved 298K / 1 bar) fås at også $G = 0$ i referansetilstanden.

2.14 Litt mer termodynamikk

Ordet termodynamikk kommer fra gresk og betyr *the power of heat*. Opprinnelig var termodynamikk læren om sammenhengen mellom mekanisk

arbeide og varme, men området for termodynamikken har senere blitt utvidet slik at det er mer dekkende å si at det er den gren av vitenskapen som beskjeftiger seg med avhengigheten av temperaturen.

Bakgrunnen for termodynamikken som vitenskap var oppfinnelsen av dampmaskinen på 1700-tallet. Her hadde man en fantastisk oppfinnelse hvor man ved å bygge opp høyt trykk greide å omdanne varme (utviklet ved forbrenning av kull) til nyttig arbeide. Men man visste ikke hvor mye arbeide man kunne få fra 1 kg kull, og hvordan man eventuelt burde operere prosessen for å få ut mest mulig arbeid fra varmen.

Men forståelsen av varme og energi og sammenhengen var meget begrenset på den tid. For å illustrere dette kan det nevnes at Joseph Black først i 1759 kom frem til at det var forskjell på temperatur og varme. Og det tok ytterligere nesten 100 år før det ble endelig fastslått med termodynamikkens 1. lov at tilført varme er lik utført arbeide (dersom det ikke er noen endring av systemets tilstand). Termodynamikkens 1. og 2. lov ble formulert av Carnot i 1850.

2.14.1 Termodynamikkens lover

Vi skal her kort formulere termodynamikkens 4 lover (eller mer korrekt bør de vel kalles postulater, men all erfaring til nå tilsier at de stemmer). Vi vil komme tilbake til 1. lov (energibalansen) og 2.lov (som danner grunnlaget for beregning av likevekt og hvor mye arbeide man kan få fra varme) i mye mer detalj senere.

Termodynamikkens 0. lov. *To systemer, som begge i likevekt med et tredje system, må også være i likevekt med hverandre.*

Eksempel. *Hvis vi har et system av is, vann og gass der is og vann er i likevekt (så temperaturen må være 0°C), og vanninnholdet i gassen (damptrykket) er i likevekt med vannet, så er også vanninnholdet i gassen (damptrykket) i likevekt med isen.*

Termodynamikkens 1. lov (energibalansen; se kap. 5). Dette er loven om energiens bevarelse. *For et lukket system så er endringen i systemets (indre) energi U lik summen av tilført varme Q og tilført arbeide W , dvs.*

$$\Delta U = Q + W \quad (2.43)$$

Eksempel. *Et kjøleskap er et lukket system. Hvis kjøleskapet hvert sekund tilføres et arbeide $W = 200\text{ J}$ arbeide fra en elektrisk motor og avgir 450 J varme (vesentlig fra kjøleribbene på baksiden av kjøleskapet) til omgivelsene (dvs. $Q = -450\text{ J}$) så er endringen i indre energi hvert sekund lik*

$$\Delta U = Q + W = -450\text{ J} + 200\text{ J} = -250\text{ J}$$

(dvs. $dU/dt = -250 \text{ J/s} = -250 \text{ W}$). Dette betyr at energien og derved temperaturen i kjøleskapet avtar. Etterhvert vil kjøleskapet nå en stasjonær tilstand der indre energi og temperatur ikke lenger endres ($\Delta U = 0$), dvs. hvis tilført arbeide hvert sekund er 200 J , så vil fra termodynamikkens 1. lov den avgitte energien hvert sekund være 200 J . (Merk at det avgis varme fra kjøleskapet til omgivelsene fra kjøleribbene, ca. -450 J , men at det samtidig tilføres varme fra omgivelsene gjennom kjøleskapets vegger, ca. 250 J ("varmetap"). Summen av de to varmemengdene er -200 J).

Termodynamikkens 2. lov Dette er loven om energiens forfall (fra "høyverdig" energi som kan omdannes til nyttig arbeide til "lavverdig" termisk energi).

En formulering av loven er: *For enhver virkelig prosess er den totale entropiendringen for systemet og omgivelsene positiv.* (se mye mer om entropi i kap. 7)

En annen formulering av loven er: *Det finnes ingen prosess hvis eneste resultat er å omdanne varme fullstendig til arbeide.*

Eksempel. Hvis vi igjen betrakter vårt kjøleskap i den stasjonære tilstanden ($\Delta U = 0$) så skjer det her effektivt en omdanning av arbeide (250 J/s) til varme (250 J/s). Dette er fullt mulig; men det motsatte – der varme ble omdannet til arbeide – er umulig i følge termodynamikkens 2. lov.

Det finnes mange måter å formulere 2. lov på, men den andre formuleringen gitt over synes relativt opplagt. Fra denne relativt opplagte formuleringen er det mulig å utlede en rekke meget interessante resulater. Et av dem er at en evighetsmaskin (*perpetum mobile*) er umulig. Et annet er at man kan utlede at entropi, $\Delta S = \Delta Q^{\text{rev}}/T$ er en tilstandsfunksjon og at den totale entropien alltid øker (vi vil formulere 2. lov på denne formen i kapittel 7). Og et tredje resultat er at man kan vise at den maksimale oppnåelige virkningsgrad i en prosess der varme omdannes (delvis) til arbeide er $1 - T_C/T_H$ (Carnot-faktoren), der T_H er temperaturen på den varmekilden og T_C er temperaturen på kjølemediet.

Eksempel. Vi har tilgjengelig en varmemengde $Q_H = 5 \text{ GJ}$ ved 100°C , og vi har kjølevann ved 5°C . Fra dette er det mulig å ta ut et maksimalt arbeide på

$$|W| = Q_H \left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right) = 5 \left(1 - \frac{278}{373}\right) = 5 \cdot 0.255 = 1.27 \text{ GJ}$$

Siden energi er en konserverert størrelse (1. lov) må den resterende

varmen fjernes ved kjøling, $|Q_C| = |Q_H| - |W| = 5 - 1.273 = 3.73$ GJ.

Termodynamikkens 3. lov Ved $T = 0\text{K}$ er det i en perfekt krystall kun en måte å anordne atomene på slik at entropien (“graden av uorden”) kan settes til null.

2.15 Likevekt

Likevektsbegrepet er sentralt innen termodynamikken. Likevekt oppnås (se side 7.5) når entropien når sitt maksimum. Fullstendig likevekt krever:

Mekanisk likevekt . Trykklikevekt, $p_1 = p_2$.

Termisk likevekt. Temperaturlikevekt, $T_1 = T_2$.

Kjemisk likevekt. Samme kjemiske potensial for reaktanter og produkter.

Faseikevekt. Samme kjemiske potensial i alle faser.

2.15.1 Kjemisk likevekt

Det vises her til kap. 7.10 og spesielt til ammoniakk-eksempelet på side 151.

2.15.2 Kort introduksjon til damp-væske likevekt

Den viktigste faselikevekten for oss er damp-væske likevekt.

Damptrykket (likevektstrykket) p^{sat} for et rent stoff (væske) er en funksjon av temperaturen. For eksempel, damtrykket for vann er 0.0061 bar ved 0°C , 0.03169 bar ved 25°C , 1.013 bar ved 100°C , 15.54 bar ved 200°C og 220.9 bar ved 374.1°C (kritisk punkt).

Clausius-Clapeyron's ligning sier at sammenhengen mellom damptrykk og temperatur er

$$\frac{d \ln p^{\text{sat}}}{d \ln T} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT} \quad (2.44)$$

der $\Delta_{\text{vap}} H$ er fordampningsvarmen ved temperaturen T . (2.44) er eksakt for en ideell gass hvis $\Delta_{\text{vap}} V = V_m(g) - V_m(l) \approx V_m(g)$, dvs. at molvolumet av væske er neglisjerbart. Med ord sier (2.44) at hvis vi plotter $\ln p^{\text{sat}}$ som funksjon av $\ln T$ så er stigningsforholdet lik $\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT}$. En typisk verdi for $\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT}$ i nærheten av det normale kokepunkt er 13.

Hvis fordampningsvarmen $\Delta_{\text{vap}} H$ antas konstant (uavhengig av T ; noe som riktignok er urealistisk siden den avtar med temperaturen og er 0 i det kritiske

punkt) gir integrasjon av (2.44)

$$p^{\text{sat}}(T) = p^{\text{sat}}(T_0) \exp \left[-\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (2.45)$$

der $p^{\text{sat}}(T_0)$ er damptrykket ved en gitt temperatur T_0 . Ligningen (2.45) kan skrives på formen $\ln p^{\text{sat}}(T) = A - B/T$. En mer nøyaktig ligning er Antoine's (empiriske) ligning som har tre konstanter

$$\ln p^{\text{sat}}(T) = A - \frac{B}{T + C}$$

Tallverdier for Antoine-konstantene A , B og C finnes i mange oppslagsbøker.

Eksempel 2.6 For vann finner vi oppgitt Antoine-konstantene $A = 18.3036$, $B = 3816.44$ og $C = -46.13$ når enheten for trykk er [mm Hg]. Damptrykket ved 100°C blir da

$$p^{\text{sat}}(373.15 \text{ K}) = e^{18.3036 - 3816.44 / (373.15 - 46.13)} = 759.94 \text{ mmHg} = 1.013 \text{ bar}$$

(som stemmer bra med den eksperimentelle verdien).

Raoult's lov

Damp-væske likevekt for blandinger er et stort fagfelt i seg selv. Det enkleste tilfellet er for en **ideell blanding** der Raoult's lov sier at partialtrykket p_i av komponent i i gassfasen er proporsjonalt med damptrykket av ren komponent og med molfraksjonen av komponenten i væskefasen, dvs.

$$p_i = x_i p_i^{\text{sat}}(T) \quad (2.46)$$

Her er partialtrykket definert ved $p_i = y_i p$, der p er (total)trykket og y_i er molfraksjon i gassfasen. Vi kan da skrive Raoult's lov på formen

$$y_i p = x_i p_i^{\text{sat}}(T) \Leftrightarrow \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^{\text{sat}}(T)}{p} \quad (2.47)$$

Ikke-ideell blanding

For en ikke-ideell blanding skriver vi ofte damp-væskelikevekten på formen

$$\phi_i y_i p = \gamma_i x_i p_i^{\text{sat}}(T) \quad (2.48)$$

der ϕ er fugasitetskoeffisienten og γ_i er aktivitetetskoeffisienten. For det ideelle tilfellet er $\phi_i = 1$ (ideell gass) og $\gamma_i = 1$ (ideell væskeblanding).

Relativ flyktighet

La oss betrakte to komponenter i en blanding; en lett (L) og en tung (H). Den **relative flyktigheten** α er definert ved

$$\alpha \triangleq \frac{y_L/x_L}{y_H/x_H} \quad (2.49)$$

For en blanding som følger Raoult's lov har vi da fra (2.47) at

$$\alpha = \frac{y_L/x_L}{y_H/x_H} = \frac{p_L^{\text{sat}}(T)}{p_H^{\text{sat}}(T)} \quad (2.50)$$

og hvis fordampningsvarmen for de to komponentene er ganske lik så vil α endres lite med temperaturen.

Approximasjonen om konstant relativ flyktighet (uavhengig av sammensetning og temperatur) brukes ofte i beregninger, og baserer seg altså på følgende antagelser

- Ideell væskeblanding slik at Raoult's lov gjelder (da er α uavhengig av sammensetningen)
- Komponentene har omtrent lik fordampningsvarme (da er α uavhengig av temperaturen)

Disse antagelsene holder ofte godt for separasjon av "like" komponenter.

Antagelsen om konstant α er ofte meget dårlig for mange ikke-ideelle blandinger. F.eks. for blandinger som danner azeotroper vil rekkefølgen mellom lett og tung komponent endres; vi har $\alpha = 1$ i azeotropunktet, men $\alpha > 1$ på den ene siden av azeotroppunktet og $\alpha < 1$ på den andre siden.

Estimering av relativ flyktighet. La oss til slutt utlede følgende tilnærmede uttrykk for sammenhengen mellom relativ flyktighet α og kokepunktsforskjellen $T_{bH} - T_{bL}$ mellom komponentene

$$\ln \alpha \approx \underbrace{\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT_b}}_{\text{Typisk} \approx 13} \cdot \frac{T_{bH} - T_{bL}}{T_b} \quad (2.51)$$

der $T_b = \sqrt{T_{bH} \cdot T_{bL}}$ er det geometrisk midlere kokepunkt, og fordampningsvarmen $\Delta_{\text{vap}} H$ (ved kokepunktet) antas omtrent lik for de to komponentene.

For eksempel, hvis kokepunktsforskjellen er 10 K og kokepunktet er 350 K så er $\alpha \approx e^{13 \cdot 10/350} = 1.45$.

Utleddning. Hvis vi antar at fordampningsvarmen er konstant gir (2.45) når vi betrakter lett komponent og velger $T_0 = T_{bL}$:

$$p_L^{\text{sat}}(T_{bH}) = \underbrace{p_L^{\text{sat}}(T_{bL})}_{1 \text{ atm}} \exp \left[-\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T_{bH}} - \frac{1}{T_{bL}} \right) \right]$$

Den relative flyktigheten hvis vi antar Raoult's lov er da

$$\alpha = \frac{p_L^{\text{sat}}(T_{bH})}{p_H^{\text{sat}}(T_{bH})} = \exp \left[-\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T_{bH}} - \frac{1}{T_{bL}} \right) \right]$$

hvor den siste likheten gjelder fordi ved kokepunktet er $p_L^{\text{sat}}(T_{bL}) = p_H^{\text{sat}}(T_{bH}) = 1 \text{ atm}$ (vi antar her at kokepunktet ved 1 atm, men vi kunne gjerne velge at annet trykk). $\square$

Eksempel 2.7 La oss utlede en tilnærmet verdi for relativ flyktighet for blandingen metanol (L) - vann (H). Vi finner følgende data for de to komponentene

$$\text{Metanol : } T_{bL} = 337.9\text{K}; \Delta_{\text{vap}} H(T_{bL}) = 35.2 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Vann : } T_{bH} = 373.2\text{K}; \Delta_{\text{vap}} H(T_{bH}) = 40.7 \text{ kJ/mol}$$

Midlere kokepunkt er $T_b = 364.5 \text{ K}$ og midlere fordampningsvarme er $\Delta_{\text{vap}} H = 38.0 \text{ kJ/mol}$ og vi har $\Delta_{\text{vap}} H / RT_b = 12.54$ og vi estimerer $\alpha \approx \exp \frac{12.54 \cdot 35.3}{364.5} = 3.37$.

Det understrekes at disse forenklete formlene primært er for å gi innsikt, og man bør alltid søke å fremskaffe eksperimentelle data for damp-væske likevekten.

2.15.3 Le Chateliers prinsipp

Le Chatelier's prinsipp er et nyttig redskap for å forstå systemer i likevekt. Prinsippet ble formulert i 1885 og sier

Hvis et system i likevekt utsettes for en forstyrrelse vil systemet reagere slik at effekten av forstyrrelsen motvirkes.

Le Chatelier's prinsipp gjelder hvis vi ser på den dominerende effekten for et system i likevekt (hvis det er flere motvirkende ting som skjer samtidig så trenger ikke prinsippet holde for enkelt-effekter). At prinsippet er rimelig kan utledes ved å tenke seg det motsatte: Hvis f.eks. en forstyrrelse førte til økt temperatur, og systemet så reagerte med øke temperaturen enda mer etc., ville dette føre en kaskade av effekter som ga ustabilitet.

Noen anvendelser av Le Chatelier's prinsippr:

- Eksoterm reaksjon (varme utvikles): Høyere temperatur forskyver likevekten mot reaktanter (Når temperaturen økes reagerer systemet med å forkyve reaksjonen mot reaktanter slik at varme fjernes).
- Endoterm reaksjon (varme opptas): Høyere temperatur forskyver likevekten mot produkter.
- Når trykket økes forskyves likevekten slik at moltallet avtar (f.eks. for vil reaksjonen $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ forskyves mot produkt når trykket økes).

og det finnes mange flere.

3

Balanseprinsippet

Vi skal her ta for oss balanser generelt.

3.1 Den generelle balanseligningen

Balanseprinsippet er prosessingeniørens viktigste redskap. La oss begynne med et enkelt eksempel.

Eksempel 3.1 Bank-konto. Følgende balanse kan settes opp for en bankkonto i løpet av et år:

$$\boxed{\text{Endring beholdning} = \text{Innsatt} - \text{Uttatt} + \text{Renter} - \text{Gebyrer}}$$

Kjennskapet til dette grunnleggende bokholderiprinsippet forklarer hvorfor så mange kjemiingenører har vært bankdirektører (f.eks. for Fokus Bank og DnB).

Den generelle **balanseligningen** for en balanserbar (tellbar) størrelse skrives

$$\boxed{\underbrace{\text{Endring Beholdning}}_{\text{akkumulert i systemet}} = \underbrace{\text{Inn} - \text{Ut}}_{\text{gjennom systemets grenseflate}} + \underbrace{\text{Dannet} - \text{Tapt}}_{\text{internt i systemet}}}$$

(3.1)

Her refererer leddene “endring”, “inn”, “ut”, “dannet” og “tapt” seg til en bestemt tidsperiode for et system som er avgrenset fra omgivelsene med en nærmere angitt grenseflate (kontrollvolum).

Balanseligningen kan generelt kun anvendes på ekstensive variable (**Oppgave: Hvorfor?**), men har forøvrig et stort anvendelsesområde, f.eks. den kan anvendes på følgende størrelser:

- Pengebeløp på bankkonto: her er renter et kildeledd (dannet), mens gebyrer et tapsledd.

- **Masse** av en komponent: her er **Dannet** det som er netto dannet ved kjemisk reaksjon.
- **Befolkningen** i et land: her har vi innvandring, utvandring, fødsler (“dannet”) og dødsfall (“tap”).

En mer presis definisjon av leddene i (3.1) er:

- **Beholdning**: Mengden av størrelsen som befinner seg innenfor systemets grenseflate ved et gitt tidspunkt

Over den tidsperioden vi betrakter (eller evt. pr. tidsenhet) har vi da

- **Endring Beholdning**: Akkumulert av størrelsen vi balanserer
- **Inn**: Mengde tilført systemet av størrelsen
- **Ut**: Mengde fjernet fra systemet av størrelsen
- **Dannet** (kildeledd): Mengde dannet innen systemet av størrelsen
- **Tap** (slukledd): Mengde tapt innen systemet av størrelsen

La oss formulere det litt mer matematisk. La

B – Beholdning av størrelsen innen kontrollvolumet

Vi kan ta balanser over en viss tidsperiode eller pr. tidsenhet:

1. **Balanse over et visst tidsrom.** Vi betrakter tidsperioden fra start (ved initialtiden t_i) til slutt (ved slutt(*final*)-tiden t_f). Da er endringen i beholdningen

$$\Delta B = B_f - B_i \quad (3.2)$$

og den generelle balanseligningen (3.1) gir **overtidsperioden**:

$$\boxed{\Delta B = B_{\text{inn}} - B_{\text{ut}} + B_{\text{dannet}} - B_{\text{tapt}}} \quad (3.3)$$

Vi vil ofte bruke slike balanser for *satsvise* prosesser der vi betrakter tiden fra påfylling av reaktanter (ved t_i) til uttapping av produkter (ved t_f). Her er ΔB endringen i beholdningen i løpet av tidsperioden (som ofte kan være null).

2. **Balanse pr. tidsenhet.** Dette brukes for kontinuerlige prosesser der det skjer en kontinuerlig tilførsel ($\dot{B}_{\text{inn}}$; f.eks. [kg/s] eller [J/s]) eller fjerning ($\dot{B}_{\text{ut}}$). Her bruker vi prikk-variable for å angi klart at vi snakker om rater (men vi vil vanligvis kutte ut prikkene senere for å forenkle notasjonen). Den generelle balanseligningen (3.1) gir **pr. tidsenhet**:

$$\boxed{\frac{dB}{dt} = \dot{B}_{\text{inn}} - \dot{B}_{\text{ut}} + \dot{B}_{\text{dannet}} - \dot{B}_{\text{tapt}}} \quad (3.4)$$

La oss bevise dette. Vi betrakter en tidsperiode fra tiden t til tiden $t + \Delta t$ der Δt er en liten verdi (f.eks. 1 sekund). Vi antar at ratene for tilførsel etc. er konstante innen denne perioden, dvs. vi har at $B_{\text{inn}} = \dot{B}_{\text{inn}}\Delta t$, etc. Vi får da fra (3.3)

$$\Delta B = \underbrace{\dot{B}_{\text{inn}}\Delta t}_{B_{\text{inn}}} - \underbrace{\dot{B}_{\text{ut}}\Delta t}_{B_{\text{ut}}} + \underbrace{\dot{B}_{\text{dannet}}\Delta t}_{B_{\text{dannet}}} - \underbrace{\dot{B}_{\text{tapt}}\Delta t}_{B_{\text{tapt}}}$$

Vi deler på begge sider med Δt slik at balansen blir pr. tidsenhet og lar så $\Delta t \rightarrow 0$.

Innsatt definisjonen av derivert, $dB/dT = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \Delta B/\Delta t$, følger så (3.4).

Bidrag fra massestrømmer

For våre systemer deler vi ofte leddet “Inn - Ut” i to bidrag; det som transporteres sammen med massestrømmer og det som overføres på annen måte (f.eks. varme gjennom en vegg), dvs.

$$\underbrace{\text{Inn} - \text{Ut}}_{\text{Gjennom systemets grenseflate}} = \underbrace{\text{Inn} - \text{Ut}}_{\text{med strømmer}} + \underbrace{\text{Inn} - \text{Ut}}_{\text{annen måte}}$$

Her er

- **Inn med strømmer:** Tilførsel av størrelsen ved hjelp av en massestrøm (“bulktransport”). Dette kan skje kontinuerlig gjennom et rør (for en kontinuerlig prosess) eller ved tilsats som skjer over et avgrenset tidsrom (for en satsvis prosess), f.eks. tilsats av reagenser til et begerglass.
- **Ut med strømmer:** Uttapping av størrelsen ved hjelp av en massestrøm (“bulktransport”). Dette kan skje kontinuerlig gjennom et rør (for en kontinuerlig prosess) eller over et avgrenset tidsrom (for en satsvis prosess), f.eks. fjerning av produkter fra et begerglass.
- **Inn - Ut annen måte:** Dett er en samlepost som tar med seg den netto tilførsel av størrelsen på andre måter enn med massestrømmer. Hvis størrelsen vi ser på er energi, kan dette varmeoverføring gjennom veggen (Q) eller arbeide (W).

Merk at vi i det videre for å forenkle notasjonen vil bruke B_{inn} og B_{ut} i betydningen inn og ut **med massestrømmer** (andre bidrag til “Inn-Ut” vil bli gitt egne symboler; f.eks. $Q + W$ i energibalansen).

Oppsummering

Ved anvendelsen av balanseprinsippet må man

1. **Definere kontrollvolum (systemets grenseflate)** Dette er ikke så trivielt som man kanskje skulle tro, og valg av det “rette” kontrollvolum kan ofte forenkle de videre beregninger.

2. Definere tidsperioden man betrakter Dette er vanligvis ikke så vanskelig:

- For en **satsvis prosess** er ofte tidsperioden fra påfylling av reaktant (ved initialtiden t_i) til uttapping av produkt (ved slutt(*final*)-tiden t_f), dvs. $\Delta t = t_f - t_i$.
- For en **kontinuerlig prosess** setter vi vanligvis opp balansene pr. tidsenhet.

3. Anvende balanseprinsippet for størrelsen B. Det er ofte ikke opplagt hvilken størrelse(r) det er mest hensiktsmessig å formulere balansen for.

Generelt kan man for et gitt kontrollvolum kunne sette opp følgende balanser:

- 1 stk. *total* massebalanse
- $n_c - 1$ stk. komponentbalanser (evt. korrigert for kjemisk reaksjon) der n_c er antall komponenter.
Merk: summen av n_c stk. komponentbalanser blir den totale massebalansen
- 1 stk. energibalanse (hvis vi ønsker å beregne temperatur eller varmeoverføring eller arbeide)

I tillegg kommer eventuelt

- 1 stk. impulsbalanse eller mekanisk energibalanse (hvis vi ønsker å se på sammenhengen mellom strømmengder og trykk).

3.1.1 Innledende eksempel

Eksempel 3.2 Massebalanse badekar. Vi skal sette opp massebalansen for fylling av et badekar. Påfyllingshastigheten er 0.1 kg/s og påfyllingen tar 1000s. Kontrollvolumet er rundt badekaret. Vi har

- Beholdningen av masse i badekaret: $B = m$ [kg].
- Inn = Massestrøm $\dot{m}_{\text{inn}} = 0.1$ kg/s. (Over hele fyllingsperioden er tilført masse $m_{\text{inn}} = \dot{m}_{\text{inn}} \Delta t = 0.1$ kg/s $\cdot 1000$ s = 100 kg.)
- Ut = 0 (vi antar at proppen er i og at det ikke skjer noen avdampning).
- Dannet = 0 og Tap = 0 (siden masse er en konserverte størrelse).

Massebalansen blir da

$$\text{Endring beholdning} = \text{Inn}$$

Balanse over hele tidsperioden

Endringen i beholdningen over hele tidsperioden fra påfyllingen starter (tid t_i) til den er avsluttet (t_f) er

$$\Delta m = m_f - \underbrace{m_i}_{=0} = m_f$$

der vi antatt at badekaret er tomt ved start. Den “integrerte” massebalansen for hele perioden blir

$$\Delta m = \boxed{m_f = m_{\text{inn}}} \quad [\text{kg}] \quad (3.5)$$

der m_{inn} [kg] er totalt påfylt mengde. Vi har med andre ord utledet det trivielle resultatet at $m_f = m_{\text{inn}} = 100$ kg, dvs. mengden i badekaret ved avslutningen (m_f) er lik det som er påfylt (m_{inn}).

Balanse pr. tidsenhet

Vi er her interessert i å bestemme m som funksjon av tiden og vi setter opp en differensiell balanse (pr. tidsenhet). Vi får fra (3.4)

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_{\text{inn}} \quad [\text{kg/s}] \quad (3.6)$$

der $\dot{m}_{\text{inn}}$ [kg/s] er påfyllingshastigheten. Vi ser at dm/dt som forventet alltid er positiv under påfyllingen.

Hvis påfyllingshastigheten er konstant kan (3.6) enkelt integreres fra tiden t_i til t ,

$$m(t) = \underbrace{m_i}_{=0} + \dot{m}_{\text{inn}}(t - t_i)$$

og vi finner at

$$m_f = m(t_f) = \underbrace{\dot{m}_{\text{inn}} \Delta t}_{m_{\text{inn}}}$$

som er det samme vi fant ved å betrakte hele påfyllingsperioden.

Fullt badekar. Når vi kommer til det punktet hvor badekaret renner fullt så blir massebalansen

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_{\text{inn}} - \dot{m}_{\text{ut}}$$

der $\dot{m}_{\text{ut}}$ er massestrømmen som renner ut på gulvet. Siden det nå ikke lenger skjer noen akkumulering av masse i badekaret må vi ha at $dm/dt = 0$ (“stasjonær prosess”), og vi utleder det trivielle resultatet

$$\dot{m}_{\text{ut}} = \dot{m}_{\text{inn}} \quad [\text{kg/s}]$$

dvs. for et fullt badekar er massestrømmen ut lik massestrømmen inn.

Dynamiske balanser er diskutert nærmere i kap. 8.

Vi vil i de neste avsnittene se i mer detalj på to viktige spesialtilfeller av balanseligningen:

- Balanser for konserverte størrelser (der pr. definisjon $D_{\text{annet}}=0$ og $T_{\text{apt}}=0$)
- Balanser uten akkumulering; dvs. der endringen i beholdningen er null over den tidsperioden vi betrakter (“stasjonær prosess”).

Vi vil deretter gi en mer generell prosedyre for formulering av balanseligninger som vi vil anvende på noen prosesseksempler.

3.2 Konserverte størrelser

For *konserverte størrelser* er mengden av størrelsen konstant, dvs. vi har ikke noe dannelsesledd eller tapsledd,

$$D_{\text{annet}} = 0$$

$$T_{\text{apt}} = 0$$

Balanseligningen får da den enkle formen

$$\boxed{\text{Endring beholdning} = \text{Inn} - \text{Ut}} \quad (3.7)$$

En konserverte størrelse er pr. definisjon en størrelse som oppfyller ovenstående ligning (**konserveringsprinsippet**). I dette faget ser vi på følgende to konserverte størrelser

- Masse m [kg] (dvs. den totale massen)
- Energi E [J]

At masse og energi er konserverte størrelser gjelder strengt tatt kun for systemer uten kjernereaksjoner; i en atombombe er det jo nettopp det faktum at energi dannes fra masse etter formelen $E = mc^2$ som utnyttes. Det er derfor underforstått at vi kun ser på systemer uten kjernereaksjoner.

- Massen av hvert element er også en konserverte størrelse (atombalansen), men dette *inngår indirekte* i støkiometrien for reaksjonsligningene, dvs. vi bruker atombalansen når vi “balanserer” en reaksjonsligning.
- For systemer uten kjemisk reaksjon er også komponentmasse ([kg A] eller [mol A]) en konserverte størrelse, og også total molmengde [mol]. **Men:** For systemer med kjemisk reaksjon må vi ta med et ledd for “Dannet ved kjemisk reaksjon” i balanseligningen.

En tredje viktig konserverte størrelse er

- Impuls (bevegelsesmengde mv , *momentum* på engelsk) [N/s]. Balanseligningen kan skrives $d(mv)/dt = \sum_i F_i$ (Newtons 2. lov) hvor $\sum_i F_i$ er summen av alle kreftene som virker på systemet. Impulsbalansen brukes svært mye i fluidmekanikken for å finne sammenhengen mellom trykk og strømningshastighet. Vi benytter ikke impulsbalansen i denne boka, men vi betrakter i kap.11 den “mekaniske energibalansen” som gir tilsvarende informasjon.

Merk at det finnes også en rekke størrelser som *ikke* er konserverte og derved ikke generelt oppfyller (3.7); f.eks. temperatur, trykk (som jo ikke engang er ekstensive variable) volum, entropi, indre energi, entalpi og molmengde (for tilfeller med kjemisk reaksjon).

At masse er en konserverte størrelse er rimelig opplagt og dette har vært kjent lenge. Derimot er det langt mindre opplagt at også energi er en konserverte størrelse, og dette ble først fastlagt rundt 1850 med termodynamikkens 1. lov.

Men dannes det ikke energi ved eksoterme kjemiske reaksjoner? Svaret er **nei**; det kan nok hende at noe av den indre energien omdannes fra kjemisk bindingsenergi til termisk energi, men energimengden er konstant. (Hvis du har sett eller engang senere kommer bort i energibalanser med ledd for “energi dannet ved kjemisk reaksjon” så skyldes det at man ikke har benyttet en konsistent felles referansetilstand (elementene) for energien, slik at man får et “ekstra ledd” som egentlig kommer fra omregning mellom ulike referansetilstander for reaktanter og produkter).

3.3 Balanseligningen uten akkumulering (stasjonær prosess)

I det meste av dette faget ser vi på stasjonære (*steady-state*) prosesser der det ikke skjer noen akkumulering innen det tidsrommet vi ser på, dvs. beholdningen innen systemet endres ikke over den tidsperioden vi betrakter. For en slik prosess gjelder:

$$\boxed{\text{Endring beholdning} = \text{Akkumulert} = 0}$$

Antagelsen om stasjonær prosess er meget vanlig i praksis. Den generelle balanseligningen (3.1) blir da

$$0 = \underbrace{\text{Inn} - \text{Ut}}_{\text{gjennom systemets grenseflate}} + \underbrace{\text{Dannet} - \text{Tapt}}_{\text{internt i systemet}}$$

eller

$$\boxed{\text{Ut} = \text{Inn} + \text{Dannet} - \text{Tapt}} \quad (3.8)$$

Her kan vi som før se på balanser over en viss tid [f.eks. kg] eller for kontinuerlige prosesser pr. tidsenhet [kg/s].

Vi skal se på to viktige tilfeller hvor denne forenklede balansen i (3.8) gjelder:

1. Satsvis prosess uten akkumulering
2. Stasjonær kontinuerlig prosess

3.3.1 Satsvis prosess uten akkumulering

For en satsvis prosess ser vi på en balanse over en viss periode og vi tenker vi oss at “Inn” er alt som tilføres i løpet av denne perioden og “Ut” er alt som tas ut, inkl. uttapping av sluttproduktet. Hvis det ikke skjer noen endringen av beholdningen i løpet av tidsperioden har vi

$$\text{Endring beholdning} = \Delta B = 0$$

Eksempel: *Balanse over antall studenter i et auditorium i løpet av en forelesning. Vi har følgende balanse over en forelesningstime:*

$$\text{Antall studenter ut} = \text{Antall studenter inn}$$

(Her vil vi eventuelt få et ledd for “Endring beholdning” dersom noen studenter blir igjen for å følge neste forelesning.)

Eksempel: *Vi blander sammen to reagenser i et tank (eller et begerglass) for å lage et produkt i en satsvis prosess, og tapper senere ut produktet. Her vil vi kun få et ledd for “Endring beholdning” dersom det blir en rest i tanken etter uttappingen.*

3.3.2 Stasjonær kontinuerlig prosess

For en stasjonær prosess har vi pr. definisjon ingen tidsvariasjon, dvs.

$$\text{Akkumulert pr. tidsenhet} = \frac{dB}{dt} = 0$$

(Det betyr ikke nødvendigvis at det ikke “skjer noe” - men de ulike bidragene er i balanse.) Dette er det mest vanlige tilfellet vi vil se på.

Eksempel. *I en brusfabrikk et et trinn i fremstillingen at sukker og vann blandes sammen i en tank. Dette er en kontinuerlig prosess der vi ikke har noen akkumulering. Massebalansene for blandeprosessen blir da*

$$\text{Masse ut} = \text{Masse inn} \quad [\text{kg vann/s}]$$

$$\text{Masse ut} = \text{Masse inn} \quad [\text{kg sukker/s}]$$

Merk at i dette eksempelet er det to innstrømmer som blandes og lager en utstrøm så "det skjer" i høyeste grad noe.

For en kontinuerlig prosess vil man i virkeligheten aldri oppnå helt stasjonære forhold (uten akkumulering) fordi det alltid er endringer (*forstyrrelser*) i fødestrømmer og endringer i prosessapparat. Likevel brukes antagelsen om stasjonær prosess ved utforming (*design*) av de fleste prosessanlegg.

3.4 Basis og skalering

Når vi setter opp balansene for et problem velges ofte initielt en basis, f.eks. 100 kg eller 100 kmol/s. Vi kan eventuelt senere skalere dette opp eller ned alle strømmene ned til den ønskede størrelsen. Masse, energi, volumer etc. (elle akstensive variable) vil skales med samme faktor. (Dette forutsetter at virkningsgradene for de ulike enhetene er konstant under skaleringen noe som ikke alltid er tilfelle).

3.5 Prosedyre for utledning av balanseligninger

I tabell 3.4 (side 62) er det gitt en systematisk prosedyre for bruk ved utledning av balanser. Dette er egentlig elementær bokføring men det er likevel nyttig å ha en systematikk.

3.6 Eksempler stasjonær massebalanse

Vi ser her på noen eksempler med stasjonære forhold der vi ikke har kjemisk reaksjon. Siden masse er en konserverte størrelse og det ikke skjer noen akkumulering har vi massebalansen for ethvert kontrollvolum

$$\boxed{m_{\text{inn}} = m_{\text{ut}}} \quad [\text{kg}]; [\text{kg/s}]; [\text{mol}]; [\text{mol/s}]$$

Siden det ikke skjer noen reaksjon vil en tilsvarende balanse også gjelde for den enkelte komponent (her for komponent A):

$$\boxed{m_{A,\text{inn}} = m_{A,\text{ut}}} \quad [\text{kg A}]; [\text{kg A/s}]; [\text{mol A}]; [\text{mol A/s}]$$

Tilsynelatende er det trivielt å sette opp slike balanser, men i praksis er det ikke alltid så enkelt, spesielt for prosesser med resirkulasjon der vi må kombinere balanser for flere komponenter (stoffer) over flere prosessenheter. En systematisk prosedyre som gitt i tabell 3.4 er derfor viktig.

1. **Tegn et forenklet flytskjema over prosessen med strømmer og blokker for de ulike enhetene.** (En skisse gir oversikt!)
2. **Velg basis.** Dette betyr at man velger en mengde av en av strømmene hvis det ikke er oppgitt noe eller hvis det er mer hensiktsmessig å begynne beregningen på et gitt sted i prosessen. Dette er ikke noe kritisk valg siden vi kan senere skalere prosessen (se punkt 9).
3. **Skriv inn gitte opplysninger på flytskjemaet og gi symboler på ukjente variable.** Man skriver ofte inn alle gitte opplysninger for hver strøm f.eks. på følgende form

$$\text{Strømdata} = \begin{bmatrix} \text{mengde} \\ \text{sammensetning} \\ \text{temperatur} \\ \text{trykk} \end{bmatrix}$$

og det er da enkelt å identifisere manglende data

4. **Kvantifiser andre gitte opplysninger som ikke er inntegnet på flytskjemaet.** Dette kan være data for kjemiske reaksjoner og deres forløp (f.eks. omsetningsgrad, likevektkonstant eller hastighet) og data for separasjonsenheter.
5. **Få alt på konsistente enheter.** For massebalansene betyr dette massebasis eller molbasis. For å regne om vil man typisk trenge tettheter og molvekter.
6. **Ta en rask analyse på om problemet er løsbart.** Du bør ikke gå for langt her, men det kan være fornuftig å tenke litt på om og hvordan problemet skal løses (se side 79) før du setter igang med å definere kontrollvolumer og skrive balanser.
7. **Definer kontrollvolumer.** Typisk vil det være flere siden man vanligvis har ett rundt hver enhet (blokk).
 - Blandepunkter kombineres ofte med etterfølgende (“nedstrøms”) enhet.
 - Oftest har man en totalbalanse rundt hele prosessen (kontrollvolumet er rundt alle blokkene), som da erstatter en av enkeltenhetene.
8. **Formuler balansene** for total masse, komponentmasser, energi, etc. over hvert enkelt kontrollvolum. Pass på at du ikke setter opp ligninger som er avhengige (dvs. som kan utledes fra andre ligninger og derved ikke inneholder noen ekstra informasjon); f.eks. er den totale massebalansen lik summen av alle komponentbalansene.
9. **Løs ligningene med hensyn på de ukjente.** Man bør selvfølgelig først sjekke at ligningssystemet er løsbart, dvs. at antall **uavhengige** ligninger = antall ukjente.
10. **Eventuelt skaler løsningen til en annen ønsket mengde.** Dette gjøres ved å anvende samme skaleringsfaktor på alle ekstensive variable (mengder, varme etc.), og forutsetter at virkningsgradene for prosessen er uavhengig av skalering.

Table 3.1: Prosedyre for utledning av balanseligninger

I dette avsnittet vil vi stort sett på blandeprosesser (som er meget viktige industrielt). Vi kommer tilbake til prosesser med resirkulasjon i neste avsnitt.

Eksempel 3.3 Blanding av to strømmer. *Det skal lages 10 kg/s 5% etanol-løsning ved å blande fra to tanker med henholdsvis 1% etanol og 41% etanol (resten vann, alt på vektbasis). Hvor mye trengs av de to fødestrømmene?*

Løsning. Vi tegner opp flytskjemaet og merker oss at vi mangler data for de to fødemengdene som vi kaller m_1 og m_2 [kg/s] (her kunne vi om ønskelig bruke prikknotasjon, $\dot{m}_1$ og $\dot{m}_2$, for å vise eksplisitt at det er massestrømmer, men vi bruker her den forenklete notasjon hvor prikkene utelates og vi istedet angir benevning i ligningen).

Den totale massebalansen “Inn=Ut” gir

$$m_1 + m_2 = 10 \quad [\text{kg/s}]$$

Komponentbalansen for etanol [kg E/s]:

$$0.01m_1 + 0.41m_2 = 0.05[\text{kg E/kg}] \cdot 10[\text{kg/s}]$$

Dette er to ligninger med to ukjente. Vi finner $m_1 = 9$ og $m_2 = 1$ kg/s.

Følgende eksempel er meget likt, men istedet for en kontinuerlig prosess med en differensiell balanse [kg/s] skal vi nå se på en satsvis prosess med en “integrert balanse” over en viss tidsperiode [kg].

Eksempel 3.4 Satsvis blande prosess (begerglass). *Fra rent vann og en vandig løsning med 5 % NaCl skal det lages 1 kg med 2% NaCl (alt i vekt-%). Hvor mye trengs av hver reagens?*

Løsning. Vi kaller de to ukjente massene av “reagensene” for m_1 og m_2 [kg]. Den totale massebalansen “Inn=Ut” gir

$$m_1 + m_2 = 1 \quad [\text{kg}]$$

og komponentbalansen for NaCl:

$$0 + 0.05m_2 = 0.02 \cdot 1 \quad [\text{kg S}]$$

og vi finner $m_2 = 0.4$ og $m_1 = 0.6$ kg.

Det neste eksempelet skal illustrere at volum ikke er en konserverert størrelse med mindre man antar konstant tetthet, og skal illustrere valg av basis og skalering.

Eksempel 3.5 Nok et blandeeksempel. *En strøm på 2 m³/h med 10 mol/l NaOH (strøm 1) skal fortynnes med en løsning med 0.5 mol/l NaOH*

(strøm 2) for å lage et produkt med 2 mol/l NaOH (strøm 3). Hvor mye av strøm 2 må tilsettes?

Løsning. La oss som basis velge 1 l konsentrert lut (strøm 3) (selv om det er oppgitt at mengden er 2 m³/h). Den totale massebalansen blir $m_1 + m_2 = m_3$ [kg] og ved å inføre tettheten $\rho = m/V$ [kg/m³] gir dette

$$\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 = \rho_3 V_3$$

der vi altså har antatt $V_1 = 1$ l. Tetthetene er ikke oppgitt så vi har ikke nok opplysninger til å løse oppgaven, så vi **antar at tettheten er lik for alle strømmene**, dvs. $\rho_1 = \rho_2 = \rho_3$ (dette er naturligvis ikke helt korrekt, men neglisjering av blandingsvolumer er en vanlig antagelse).

Vi får da “volumbalansen” (her er anførselsestegn i høyeste grad påkrevet siden volum ikke er en konserverert størrelse):

$$\underbrace{V_1}_{=1l} + V_2 = V_3 \quad [l]$$

Massebalansen for NaOH på molbasis blir (her trenges ingen antagelse om lik tetthet)

$$10 \cdot 1 + 0.5 V_2 = 2 V_3 \quad [\text{mol NaOH}]$$

og ved å kombinere de to ligningene finner vi $V_2 = 5.33$ l som er mengden som trenges til 1 l konsentrert NaOH. Til å lage 2 m³/h må vi skalere alt med en faktor 2 [(m³/h)/l], dvs. vi trenger 10.66 m³/h med strøm 2.

Her kommer noen oppgaver du kan løse på egenhånd.

Øving 3.1 Blanding av bensin Det skal lages 98 oktan bensin med 1 vekt% aromater ved å blande tre fraksjoner. Fraksjon 1 er 90 oktan med 0.2% aromater. Fraksjon 2 er 105 oktan med 2% aromater. Fraksjon 3 er 95 oktan med 0.5% aromater. Hvor mye trenges av hver fraksjon? (du kan anta at oktantal blandes linært på vektbasis). (Løsning: 0.111, 0.356, 0.533 fra balanser for total, oktan og aromat).

Øving 3.2 Massebalanse destillasjon. En fødestrøm på 2000 kg/h med 60 mol% metanol og 40 mol% vann separeres i en destillasjonskolonne og gi to produkter: Et “lett” produkt (destillat) som inneholder 2 mol% vann og et “tungt” produkt (bunnprodukt) som inneholder 5 mol% metanol.

(a) Tegn forenklet flytskjema og formuler to massebalanser.

(b) Beregn massestrømmen til de to produktene.

Øving 3.3 Skylling av begerglass. Vi har et 0.5 l begerglass der vi har utført et forsøk med en saltløsning (S). Etter forsøket er det en rest på 10 ml med konsentrasjon 100 g S/l. Vi skal skylle begerglasset ved å bruke rent vann. Etter hver skylling er det en rest på 10 ml.

- (a) Hva er konsentrasjonen i begerglasset etter to skyllinger med 200 ml hver?
- (b) Hva er konsentrasjonen i begerglasset etter fire skyllinger med 50 ml hver?
- (c) Kommenter løsningen. (Løsning: 0.227 og 0.077 gS/l)

3.7 Resirkulering

Resirkulasjon er en meget effektiv og vanlig måte for å

1. øke prosessens utbytte (økonomisk gevinst)
2. unngå utslipp (miljøgevinst)

Men man må passe på at alle komponenter som ikke kan reagere har en “vei ut” – ellers så vil resirkulasjonensstrømmen etter hvert gå mot uendelig.

Spesielt for kontinuerlige prosesser er resirkulasjon vanlig, men merk at det kan ta lang tid å “bygge opp” mengden og sammensetningen av en resirkulasjonsstrøm til den er nær sitt stasjonære nivå.

Også ved satsvise prosesser kan man ha resirkulering. F.eks. kan en viss restmengde i reaktoren resirkuleres til neste sats (*batch*), og antagelsen om stasjonær tilstand innebærer da at man har gjort dette uendelig mange ganger slik at sammensetningen av resten har bygd seg opp til sin stasjonære verdi.

I dette avsnittet ser vi på tilfeller uten kjemisk reaksjon der vi kun trenger massebalanser.

Eksempel 3.6 Satsvis prosess med resirkulasjon. *I en fabrikk lages en medisin ved at man tar 1 g av aktiv komponent A og blander med vann til 1000 l. Man tapper så ut produktet, men det blir alltid igjen en rest på 100 l som “resirkuleres” til neste sats. Første sats (batch) har da sammensetningen 1 mg/l; andre sats 1.1 mg/l; tredje sats 1.11 mg/l; fjerde sats 1.111 mg/l etc. (Oppgave: Vis dette). Sammensetningen går i dette tilfellet raskt mot en stasjonær verdi selv om vi aldri når den eksakt. (Vi kan kontrollere beregningen ved å sette opp en stasjonær massebalanse under antagelsen om at intet akkumuleres. Vi finner at produktet i hver sats på 900 l vil inneholde 1 g aktiv komponent, dvs. sammensetningen er $1 \text{ g}/900 \text{ l} = 1.111 \text{ mg/l}$ - som stemmer.)*

I resten av dette avsnittet ser vi på stasjonære **kontinuerlige** prosesser der den totale massebalansen for hvert kontrollvolum blir $m_{\text{inn}} = m_{\text{ut}}$ [kg] og komponentbalansen blir $m_{A,\text{inn}} = m_{A,\text{ut}}$ [kg A; mol A]. (Vi kommer senere tilbake til tilfeller med reaksjon og til tilfeller der vi må ha med energibalansen).

Eksempel 3.7 Kontinuerlig prosess med resirkulasjon. 5000 kg/h av en vandig løsning med 20% (alle tall i vekt%) av et kaliumsalt (forkortet K) blandes med en resirkulasjonsstrøm. Dette sendes til en fordampner der vann fjernes slik at strømmen nå inneholder 35% K. Dette krystalliseres og filtreres og filtratet (væsken) som inneholder 30% K resirkuleres. Filterkaken (produktet) består av 96% krystaller (K) og 4% filtrat (væske). Bestem alle strømmengdene.

Løsning. Vi tegner opp flytskjema og definerer massestrømmen m_i [kg/h] for fem strømmer. (Vi har ikke innført noe symbol for den kombinerte føden til fordampneren fordi dette strengt tatt ikke er nødvendig hvis vi velger kontrollvolumet rundt fordampneren inkl. blandepunktet som vist på figuren.)

Merk at vi i figuren har splittet opp produktet (filterkaken) i to strømmer: Krystaller (m_4) og filtrat (m_5). Det er oppgitt at produktet består av 96% krystaller, dvs. vi har følgende ekstra opplysning:

$$m_4 = 0.96(m_4 + m_5) \quad \text{dvs.} \quad m_4 = 25m_5 \quad (3.9)$$

Vi har to enheter og kan lage balanser rundt to kontrollvolumer; disse velges her som hele prosessen og fordampneren inkl. blandepunkt (vi kunne erstattet en av disse med krystallisatoren; prøv selv). For hvert av de to kontrollvolumene kan vi sette opp en total massebalanse og en komponentbalanse for K, dvs. totalt 4 ligninger. Totalt vil vi da få 5 ligninger med 5 ukjente.

Totalbalanse og komponentbalanse for K ("Ut = Inn") over hele prosessen:

$$5000 = m_1 + m_4 + m_5 \quad [\text{kg/h}] \quad (3.10)$$

$$0.20 \cdot 5000 = 1 \cdot m_4 + 0.30m_5 \quad [\text{kgK/h}] \quad (3.11)$$

Totalbalanse og komponentbalanse for K over fordampner inkl. blandepunkt:

$$5000 + m_3 = m_1 + m_2 \quad [\text{kg/h}] \quad (3.12)$$

$$0.20 \cdot 5000 + 0.30 \cdot m_3 = 0 + 0.35m_2 \quad [\text{kgK/h}] \quad (3.13)$$

De fem ligningene kan løses simultant, men for håndberegninger er det enklest å starte et sted der vi har flest mulig opplysninger. Dersom det er vanskelig å starte, er det ofte lurt å sette en strømmengde i resirkulasjonssløyfen (med en kjent sammensetning) til en valgt verdi ("basis") og så skalerer vi eventuelt alle strømmer til slutt. I vårt tilfelle kunne vi f.eks. begynt med å velge $m_2 = 100$ kg som basis, og nøstet opp balansen derfra.

Men i dette tilfellet er det ikke så mye å hente på dette. Det enkleste er sannsynligvis å starte med å bestemme m_4 og m_5 . Fra (3.9) har vi at $m_4 = 25m_5$ som innsatt i totalbalansen for K (3.11) gir $m_5 = 39.53$ kg/h og $m_4 = 988.14$ kg K/h. Den totale massebalansen over hele prosessen (3.10) gir da $m_1 = 3972.3$ kg/h. Vi står nå igjen med to ligninger, (3.12) og (3.13), med to ukjente, m_2 og m_3 . Løsning gir $m_2 = 13834$ kg/h og $m_3 = 12806$ kg/h.

Kommentarer.

1. Vi bør alltid sjekke at løsningen er riktig. F.eks. kan vi se på vannbalansen over hele prosessen

$$0.8 \cdot 5000 = m_1 + 0.7m_5 \quad [\text{kg/h}]$$

(som stemmer) og vann-balansen over krystallisatoren

$$0.65m_2 = 0.7(m_3 + m_5) \quad [\text{kg/h}]$$

(som også stemmer).

Ekstra oppgave: Sjekk også totalbalanse og K-balanse over krystallisatoren.

2. Hvis vi nå ønsker å finne totalstrømmen inn på fordamperen så kan vi lage to massebalanser rundt blandepunktet. Vi finner da at totalføden er 17806 kg/h og inneholder 27.2 % K.
3. Det bygges opp en stor resirkulasjonsstrøm. Grunnen er primært at relativt lite K tas ut i krystallisatoren (K-innholdet reduseres her kun fra 35% til 30%).

Prøv deg nå på egenhånd:

Øving 3.4 En lignende resirkulasjonsoppgave. 2 kg/s av en vandig løsning med 10 vekt% av et salt (S) blandes med en resirkulasjonsstrøm. Den kombinerte strømmen sendes til en fordamper der rent vann fjernes slik at strømmen nå inneholder 45% S. Dette krystalliseres og sendes så til et filter der ren salt (S) tas av mens filtratet (væsken) som inneholder 20 % S resirkuleres.

(a) Tegn flytskjema og formuler massebalansene. Beregn mengde resirkulert. (Løsning: 0.44 kg/s)

(b) Se på et annet tilfelle der føden i tillegg inneholder 1 vekt% av et annet salt (T) som alltid er i vannløsning. Vi taper av 0.2 kg/s av den resirkulerte strømmen for å hindre opphopning av T. Hva er sammensetning av det som tappes av? Beregn mengde resirkulert. (Løsning: 0.152 kg/s)

4

Massebalansen med reaksjon

I dette kapitlet formulerer vi stasjonære komponentbalanser for systemer med kjemisk reaksjon. Vi trenger i tillegg en opplysning om reaksjonsomfanget til hver kjemisk reaksjon og vi diskuterer alternative måter dette kan uttrykkes på.

4.1 Innledning

La oss først minne om den generelle balanseligningen

$$\text{Endring beholdning} = \text{Inn} - \text{Ut} + \text{Dannet} - \text{Tapt}$$

Vi skal her se på molbalanser og vi vil slå sammen leddene “Dannet - Tapt” til leddet “(Netto) dannet (generert) ved kjemisk reaksjon” – merk at dette leddet kan være negativt hvis komponenten fjernes i reaksjonen.

Massebalansen for komponent A kan da skrives (over en tidsperiode eller pr. tidsenhet):

$\text{Endring A} = \text{Inn A} - \text{Ut A} + \text{Netto dannet A ved reaksjon}$
--

Vanligvis skriver vi komponentbalansene på molbasis. Hvis vi definerer

$$n_A = \text{Beholdning komponent A} \quad [\text{mol}]$$

så kan massebalansen på molbasis skrives

$$\Delta n_A = n_{A,\text{inn}} - n_{A,\text{ut}} + G_A \quad [\text{mol A}] \quad (4.1)$$

eller

$$\frac{dn_A}{dt} = \dot{n}_{A,\text{inn}} - \dot{n}_{A,\text{ut}} + \dot{G}_A \quad [\text{mol A/s}] \quad (4.2)$$

(for å forenkle notasjonen vil vi vanligvis sløyfe prikknotasjonen). Her er G_A mengde A dannet (*generert*) ved reaksjon.

En del begreper er definert på side 17 og bør repeteres på dette tidspunkt:

- Støkiometrisk koeffisient, ν
- Begrensende reaktant
- Omsetningsgrad, X (brukes for å gi opplysninger)
- Reaksjonsomfang, ξ [mol; mol/s] (brukes ved beregninger)
- Selektivitet, ϕ
- Utbytte, $Y = \phi X$

Merk at størrelsene X , ϕ og Y er dimensjonsløse og ligger mellom 0 og 1.

4.2 Stasjonær komponentbalanse

I resten av dette kapitlet antar vi at det ikke skjer noen akkumulering (dvs. $\Delta n_A = 0$ eller $dn_A/dt = 0$), slik at masse(mol)balansen for en vilkårlig komponent A kan skrives

$$n_{A,\text{ut}} = n_{A,\text{inn}} + G_A \quad [\text{mol A}; \text{mol A/s}]$$

Det er standard i reaksjonsteknikken å bruke symbolet $n_{A,0}$ for innstrømmen og n_A for utstrømmen, dvs.

$$n_A = n_{A,\text{ut}}; \quad n_{A,0} = n_{A,\text{inn}}$$

Den stasjonære komponentbalansen kan da skrives

$$\boxed{n_A = n_{A,0} + G_A} \quad [\text{mol A}; \text{mol A/s}] \quad (4.3)$$

Vi kan bruke denne balanseligningen på to tilfeller - en satsvis reaktor og en kontinuerlig reaktor.

- 1. Satsvis reaktor.** Ved start fyller vi på mengden $n_{A,0}$ [mol A]. (I tillegg kan det være andre komponenter men de ser vi ikke på her.) Vi lar så reaksjonen forløpe og tapper til slutt ut produktet som har mengden n_A [mol A]. Vi antar ingen akkumulering, dvs. eventuell mengde A som er i reaktoren er den samme ved start og slutt (som oftest er det ingen ting med mindre vi resirkulerer en konstant mengde til neste sats). Massebalansen for komponent A over reaktoren fra slutt til start av satsen er da som gitt i (4.3) med enhet [mol A].
- 2. Kontinuerlig reaktor.** Vi ser på reaktor hvor det er en kontinuerlig føde med mengden $n_{A,0}$ [mol A / s] (vi kutter ut prikknotasjonen). I reaktoren skjer det kjemiske reaksjoner slik at vi i produktstrømmen har mengden n_A [mol A/s]. Vi har ingen akkumulering, dvs. på ethvert tidspunkt er mengden av A i reaktoren konstant. Massebalansen for komponent A over reaktoren (ved et vilkårlig tidspunkt) er da som gitt i (4.3) med enhet [mol A/s].

4.3 Omsetningsgrad og reaksjonsomfang

For å beskrive en kjemisk reaktor trenger vi, i tillegg til masse- og energibalansen, en opplysning om hvor mye som er omsatt (omfanget) av hver (uavhengige) reaksjon. Opplysningen kan være på formen

- Omsetningsgrad for reaktanter (overordnet beskrivelse)
- Data for likevektskonstant (termodynamisk beskrivelse)
- Kinetiske data og størrelse og type av reaktor (detaljert beskrivelse)

I dette avsnittet ser vi nærmere på omsetningsgrad og reaksjonsomfang, og hvordan de henger sammen og kan brukes f.eks. til å beregne verdien av det som dannes av hver komponent (G_A) som inngår i massebalansen (4.3).

Omsetningsgraden for en gitt reaktant er definert ved (her for komponent A)

$$X_A = \frac{\text{mol reaktant A omsatt ved reaksjoner}}{\text{mol reaktant A tilført systemet}} = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}} \quad (4.4)$$

eller

$$n_A = n_{A,0} - \underbrace{n_{A,0} X_A}_{G_A} = n_{A,0}(1 - X_A) \quad [\text{mol A}; \text{mol A/s}] \quad (4.5)$$

(som er massebalansen “Ut = Inn + Dannet”). Det negative fortegnet for G_A (generert ved reaksjon) skyldes at A er en reaktant som forbrukes ved reaksjonen. Merk at omsetningsgraden er dimensjonsløs og alltid ligger mellom 0 og 1.

Reaksjonsomfanget ξ_j (*extent of reaction*) er en ekstensiv størrelse som sier hvor langt en gitt reaksjon j har gått:

$$\xi_j = \frac{\text{mol komponent dannet ved reaksjon } j}{\text{støkiometrisk koeffisient for komponenten i reaksjon } j} \quad (4.6)$$

For tilfellet med 1 reaksjon fås for en vilkårlig komponent A

$$\xi = \frac{n_A - n_{A,0}}{\nu_A} \quad (4.7)$$

eller

$$n_A = n_{A,0} + \underbrace{\nu_A \xi}_{G_A} \quad [\text{mol A}; \text{mol A/s}]$$

For flere reaksjoner hver med reaksjonsomfang ξ_j [mol] fås tilsvarende

$$n_A = n_{A,0} + \underbrace{\sum_j (\nu_{A,j} \xi_j)}_{G_A} \quad [\text{mol A}; \text{mol A/s}] \quad (4.8)$$

(dette er en materialbalanse “Ut = Inn + Dannet ved reaksjon”). Her er $\nu_{A,j}$ støkiometrisk koeffisient for komponent A i reaksjon j .

Reaksjonsomfanget ξ har enheten [mol] for en **satsvis reaktor**, og enheten [mol/s] for en **kontinuerlig reaktor**. Merk at siden vi deler på støkiometrisk koeffisient fås samme verdi på reaksjonsomfanget uavhengig av hvilken av komponentene i reaksjonen man betrakter. Merk at hvis A er en reaktant så er støkiometrisk koeffisient negativ.

En sammenligning av (4.5) og (4.8) gir

$$G_A = \sum_j \nu_{A,j} \xi_j = -n_{A,0} X_A \quad [\text{mol A}]; [\text{mol A/s}] \quad (4.9)$$

som gir en sammenheng mellom reaksjonsomfang og omsetningsgrad. F.eks. for tilfellet med én reaksjon fås

$$\xi = -\frac{n_{A,0} X_A}{n u_A} \quad (4.10)$$

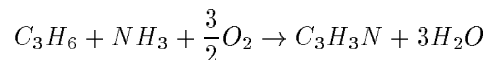
Begrensende reaktant (eller nøkkelreaktant) er den reaktanten som begrenser den maksimale verdien av reaksjonsomfanget ξ . Hvis ikke annet er oppgitt så er omsetningsgraden gitt for begrensende reaktant. For å finne begrensende reaktant kan vi beregne for alle komponenter i

$$\xi_{i,max} = \frac{n_{i,0}}{|\nu_i|} \quad (4.11)$$

der $n_{i,0}$ er fødemengden for komponent i . Begrensende reaktant (*limiting reactant*, *LR*) er da den komponent $i = LR$ som gir den *minste* verdien av $\xi_{i,max}$.

La oss illustrere de to alternative måtene å beskrive reaksjonsforløpet på med et eksempel.

Eksempel 4.1 Reaktor for produksjon av acrylonitril. *Acrylonitril fremstilles fra propylen, ammoniakk og oksygen etter følgende reaksjonsligning*



Føden inneholder 10 mol% propylen, 12% ammoniakk og 78% luft. Omsetningsgraden for den begrensende reaktant er 30%. Beregn reaksjonsomfanget og omsetningsgraden for ammoniakk.

Løsning. *De støkiometriske koeffisientene for reaksjonen er*

$$\nu_{C_3H_6} = -1, \quad \nu_{NH_3} = -1, \quad \nu_{O_2} = -1.5$$

$$\nu_{C_3H_3N} = 1, \quad \nu_{H_2O} = 3$$

Som basis velger vi $n_0 = 100$ mol føde. Vi antar at sammensetningen av luft er 79 mol% N_2 og 21% O_2 . Føden til reaktoren av reaktanter er da [mol]

$$\begin{aligned}n_{C_3H_6,0} &= 10 \\n_{NH_3,0} &= 12 \\n_{O_2,0} &= 0.21 \cdot 78 = 16.4\end{aligned}$$

For å finne begrensende reaktant deler vi fødemengden på tallverdien av den støkiometriske koeffisienten. Vi får

$$\frac{n_{C_3H_6,0}}{|\nu_{C_3H_6}|} = 10, \quad \frac{n_{NH_3,0}}{|\nu_{NH_3}|} = 12, \quad \frac{n_{O_2,0}}{|\nu_{O_2}|} = 10.93 \quad [\text{mol}]$$

dvs. propylen (C_3H_6) er begrensende reaktant. Den maksimalt oppnåelige reaksjonsomfang for reaksjonen er altså 10 mol. Siden 30% av den begrensende reaktant omsettes betyr dette at det virkelige reaksjonsomfanget er

$$\xi = 0.3 \cdot 10 = 3 \text{ mol}$$

Mengden av de ulike komponenter i produktet er da (vi bruker for hver komponent materialbalansen "Ut = Inn + Dannet ved reaksjon" [mol]):

$$\begin{aligned}n_{C_3H_6} &= 10 - \xi = 7.0 \text{ mol} \\n_{NH_3} &= 12 - \xi = 9.0 \text{ mol} \\n_{O_2} &= 16.4 - 1.5\xi = 11.9 \text{ mol} \\n_{C_3H_3N} &= \xi = 3.0 \text{ mol} \\n_{H_2O} &= 3\xi = 9.0 \text{ mol}\end{aligned}$$

Omsetningsgraden for etylen er da

$$X_{C_3H_6} = \frac{n_{C_3H_6,0} - n_{C_3H_6}}{n_{C_3H_6,0}} = \frac{10 - 7}{10} = 0.3$$

(som stemmer med den gitte opplysningen). Tilsvarende er omsetningsgraden for ammoniakk

$$X_{NH_3} = \frac{n_{NH_3,0} - n_{NH_3}}{n_{NH_3,0}} = \frac{12 - 9}{12} = 0.25$$

Oppsummering. Omsetningsgrad (for en komponent) og reaksjonsomfang (for en reaksjon) er to alternative måter for å gi en overordnet beskrivelse av hvor langt reaksjonen er gått, og de henger sammen som gitt i (4.9). Omsetningsgraden har den fordel at den er ubenevnt slik at tallverdien "sier noe" og den brukes derfor ofte når man skal gi opplysninger om en reaksjon. Men reaksjonsomfanget er mest hensiktsmessig å ved beregninger fordi det gir

en entydig måte å spesifisere hvor mye som er omsatt ved hver uavhengige reaksjon. Det anbefales derfor at man bruker reaksjonsomfanget som “intern variabel” ved beregninger.

La oss til slutt nevne at verdiene for reaksjonsomfang eller omsetningsgrad kan beregnes fra mer detaljerte beskrivelser av reaksjonsforløpet, som f.eks. likevektskonstanter (termodynamikk) eller fra kinetiske data. I sistnevnte tilfelle må vi også kjenne type og størrelsen av reaktoren.

4.4 Utbytte og selektivitet

For tilfeller med bireaksjoner angis ofte selektiviteten eller utbyttet (se side 1.7 for en nærmere diskusjon av disse og relaterte parametre). Men merk at dette ikke er “nye parametre” siden de henger sammen med (og kan beregnes fra) reaksjonsomfang eller omsetningsgrad.

La oss anta at reaktanten A (vanligvis den begrensende) omsettes til ønsket produkt (D) i reaksjon 1 og til uønsket biprodukt (U) i reaksjon 2.

Selektiviteten ϕ er fraksjon omsatt reaktant som danner ønsket produkt,

$$\phi = \frac{\text{mol reaktant omsatt til ønsket produkt}}{\text{mol reaktant omsatt totalt}} = \frac{\nu_{A,1}\xi_1}{\nu_{A,1}\xi_1 + \nu_{A,2}\xi_2} \quad (4.12)$$

Utbyttet Y er mengde dannet av ønsket produkt som fraksjon av det teoretisk oppnåelige,

$$Y = \frac{\text{mol produkt dannet}}{\text{mol produkt hvis all reaktant dannet produkt}} = \frac{|\nu_{A,1}|\xi_1}{n_{A,0}} \quad (4.13)$$

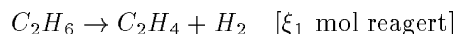
Følgende sammenheng gjelder mellom utbytte, selektivitet og omsetningsgrad når man betrakter begrensende reaktant

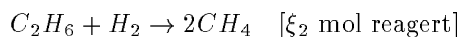
$$Y = \phi X_A \quad (4.14)$$

(*Vis dette ved å kombinere (4.9, 4.12 og 4.13)*). Vi ser at dersom det ikke er noen bireaksjoner, dvs. $\phi = 1$, så er $Y = X$, dvs. utbyttet er lik omsetningsgraden for komponenten.

Ideelt ønskes det å maksimere både utbytte Y og selektivitet ϕ , men dette kan være motstridende ønsker fordi høy selektivitet ofte oppnås ved lav omsetningsgrad X . Industrielt er det oftest viktigst med høy selektivitet (fordi som oftest uomsatt reaktant kan resirkuleres mens “feilragert” reaktant er tap) og reaksjonsbetingelsene velges derfor ofte med lav omsetningsgrad i reaktoren.

Eksempel 4.2 Dehydrogenering av etan. Følgende reaksjoner skjer i en kontinuerlig stasjonær reaktor





der den siste bireaksjonen er uønsket. Føden inneholder 85 mol% etan og resten inerter (I). Omsetningsgraden av etan er 50.1% og utbyttet av etylen er 47.1%. Beregn sammensetningen av produktet og selektiviteten (av etylen i forhold til metan).

Løsning. Vi velger som basis 100 mol føde. Vi bruker reaksjonsomfanget for de to reaksjonene til å uttrykke massebalanser (4.8) for komponentene [mol]:

$$\begin{aligned} n_{C_2H_6} &= 85 - \xi_1 - \xi_2 \\ n_{C_2H_4} &= \xi_1 \\ n_{H_2} &= \xi_1 - \xi_2 \\ n_{CH_4} &= 2\xi_2 \\ n_I &= 15 \end{aligned} \quad (4.15)$$

hvor vi ønsker å bestemme ξ_1 og ξ_2 . Den totale omsetningsgraden av etan er 0.501 dvs. fra (4.4)

$$X_{C_2H_6} = \frac{n_{C_2H_6,0} - n_{C_2H_6}}{n_{C_2H_6,0}} = \frac{85 - n_{C_2H_6}}{85} = 0.501$$

og vi finner $n_{C_2H_6} = 42.4$ mol. Utbyttet av etylen er 0.471 dvs. fra (4.13)

$$Y = \frac{n_{C_2H_4} - n_{C_2H_4,0}}{n_{C_2H_6,0}} = \frac{n_{C_2H_4} - 0}{85} = 0.471 \quad (4.16)$$

vi finner $n_{C_2H_4} = 40.0$ mol, dvs.

$$\xi_1 = 40.0 \text{ [mol]}$$

Massebalansen for etan (4.15) gir da

$$\xi_2 = 85 - 40.0 - 42.4 = 2.6 \text{ [mol]}$$

og vi kan fra massebalansene bestemme alle produktmengdene. Vi finner

$$n_{C_2H_4} = 40, \quad n_{H_2} = 37.4, \quad n_{CH_4} = 5.2, \quad n_I = 15, \quad n_{tot} = 140$$

dvs. sammensetningen av produktstrømmen fra reaktoren er

$$C_2H_6 : 30.3\%$$

$$C_2H_4 : 28.5\%$$

$$H_2 : 26.7\%$$

$$CH_4 : 3.7\%$$

$$I : 10.7\%$$

og selektiviteten for dannelse av etylen fra etan er fra (4.12)

$$\phi = \frac{\xi_1}{\xi_1 + \xi_2} = \frac{40}{42.6} = 0.939$$

Fra (4.14) har vi da at utbyttet er $Y = \phi X_{C_2H_6} = 0.939 \cdot 0.501 = 0.471$ som stemmer med det som er oppgitt.

Eksempel 4.3 Materialbalanse for metanolreaktor med likevekt.

Føden inn på en metanolreaktor har følgende sammensetning (i mol%)

$$CO : 3.8\%$$

$$CO_2 : 2.0\%$$

$$H_2 : 76.4\%$$

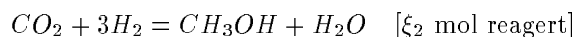
$$CH_3OH : 0.3\%$$

$$H_2O : 0.2\%$$

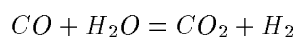
$$CH_4 : 16.8\%$$

$$N_2 : 0.5\%$$

hvor de to siste komponentene er inerte. Reaktoren opererer ved 100 bar og utløpstemperaturen er 270°C. Metanol kan dannes ved følgende to reaksjoner



Vi skal beregne sammensetningen av produktet når produktstrømmen inneholder 5.0% metanol og vi antar at "shift"reaksjonen



er i likevekt ved 270°C med likevektskonstant $K = 30$ (regnet på partialtrykkbasis).

Løsning. Merk at det kun er to uavhengige reaksjoner her siden differansen av de to reaksjonene til metanol gir "shift"reaksjonen. Vi har gitt all informasjon om føden og har i tillegg to andre opplysninger. Siden det som nevnt er to uavhengige reaksjoner skulle vi ha nok opplysninger til å beregne det som skjer i reaktoren. La oss velge som basis $n_0 = 100$ [mol] (føden), og

la oss sette opp materialbalansen ved bruk av reaksjonsomfanget for de to reaksjonene. Produktet blir

$$n_{CO} = 3.8 - \xi_1$$

$$n_{CO_2} = 2.0 - \xi_2$$

$$n_{H_2} = 76.4 - 2\xi_1 - 3\xi_2$$

$$n_{CH_3OH} = 0.3 + \xi_1 + \xi_2$$

$$n_{H_2O} = 0.2 + \xi_2$$

$$n_{CH_4} = 16.8$$

$$n_{N_2} = 0.5$$

$$n_{tot} = 100 - 2\xi_1 - 2\xi_2$$

Fra de gitte opplysninger har vi videre at

$$\frac{n_{CH_3OH}}{n_{tot}} = 0.05$$

$$K = \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O}} = \frac{n_{CO_2} n_{H_2}}{n_{CO} n_{H_2O}} = 30$$

Dette kan kombineres til to ligninger med to ukjente (reaksjonsomfangene ξ_1, ξ_2).

$$\frac{0.3 + \xi_1 + \xi_2}{100 - 2\xi_1 - 2\xi_2} = 0.05 \quad (4.17)$$

$$\frac{(2.0 - \xi_2)(76.4 - 2\xi_1 - 3\xi_2)}{(3.8 - \xi_1)(0.2 + \xi_2)} = 30 \quad (4.18)$$

Disse ligningene er vanskelige å løse analytisk (tror jeg), så vi løser dem numerisk (det burde være en fin oppgave i numerisk matematikk). Følgende løsningsmetode foreslås:

1. Gjøtt ξ_1 og beregn ξ_2 fra (4.17)
2. Beregn fra disse venstre side (VS) av (4.18) og se om den er nær $K = 30$.

Vi får:

$$\xi_1 = 1 \Rightarrow x_2 = 3.27 \Rightarrow VS = -8.5$$

$$\xi_1 = 2 \Rightarrow x_2 = 2.27 \Rightarrow VS = -4.0$$

$$\xi_1 = 3 \Rightarrow x_2 = 1.27 \Rightarrow VS = 41.1$$

$$\xi_1 = 2.9 \Rightarrow x_2 = 1.37 \Rightarrow VS = 29.5$$

som er nær nok, dvs. vi har

$$\xi_1 = 2.9; \quad \xi_2 = 1.37 \quad [\text{mol}]$$

Produktstrømmen blir da [mol]

$$\begin{aligned} n_{CO} &= 3.8 - \xi_1 = 3.8 - 2.9 = 0.9 \\ n_{CO_2} &= 2.0 - \xi_2 = 2.0 - 1.37 = 0.63 \\ n_{H_2} &= 76.4 - 2\xi_1 - 3\xi_2 = 76.4 - 5.8 - 4.11 = 66.49 \\ n_{CH_3OH} &= 0.3 + \xi_1 + \xi_2 = 0.3 + 2.9 + 1.37 = 4.57 \\ n_{H_2O} &= 0.2 + \xi_2 = 0.2 + 1.37 = 1.57 \\ n_{CH_4} &= 16.8 \\ n_{N_2} &= 0.5 \\ n_{tot} &= 100 - 2\xi_1 - 2\xi_2 = 100 - 5.8 - 2.74 = 91.46 \end{aligned}$$

4.5 Analyse og løsning av mer kompliserte problemer

I prinsippet kan man tenke seg å løse et gitt problem ved først å skrive ned alle ligninger og så sjekke om systemet er løsbart. Man må da *minst* kreve at man har like mange ligninger som ukjente. Jeg skriver “minst” fordi det kan tenkes at flere av ligningene er “avhengige” dvs. uttrykker det samme. Uansett så vil man som oftest finne at en slik ligningstellings-metode er tidkrevende og tungvinn. Hvis man ønsker å foreta en rask analyse på om systemet er løsbart foreslås istedet at bruker metoden gitt i Tabell 4.1.

Tilsvarende kan man ved løsningen av et problem tenke seg å første skrive ned alle ligningene og så løse disse simultant (f.eks. ved “datamaskinsimulering”). Men ved håndberegninger blir dette ofte upraktisk, og der er ofte lurt å starte beregningen på et visst punkt i prosessen, f.eks. ved å velge en “lur” basis. For å velge en “lur” basis kan man analysere problemet lokalt (f.eks. rundt reaktoren eller over totalprosessen) for å se om man har nok opplysninger til å starte løsningen.

Dvs. man begynner i en ende av problemet, setter opp noen ligninger (f.eks. en totalbalanse), løser disse ligningene og tar med seg løsningen over i neste delproblem, etc. Men det er viktig å ha klart for seg at det alltid ville være mulig (teoretisk) å første skrive ned alle ligningene og så etterpå løse dem.

Merk: Hvis man skal regne dynamisk må man i tillegg til de opplysningene som er nevnt i Tabell 4.1 kjenne alle mengdene lagret i systemet (beholdningene) ved et gitt starttidspunkt - for stasjonære beregninger trenges ikke dette siden alle beholdningene antas konstante.

I tillegg til ligningene for masse- og energibalanser for hver prosessenhet trenger man for følgende informasjon for å kunne beregne alle strømmer for et gitt problem:

- **Fødestrømmer:** Må kjenne “alt” - dvs. mengder av alle komponenter og eventuelt temperatur og fasesammensetning.
- **Blandere (mixer):** Trenger ikke mer data (masse- og energibalanser gir alt).
- **Reaktorer:** Trenger data for å kunne beregne hvor langt hver enkelt *uavhengige* reaksjon har gått, f.eks. fra en gitt omsetningsgrad, reaksjonsomfang eller likevektskonstant for hver uavhengige reaksjon. (se side 82 for bestemmelse av antall uavhengige reaksjoner).
- **Separatorer** (destillasjon, flash, etc.): Trenger data for å kunne beregne hvordan hver enkelt komponent splittes. (Et spesialtilfelle er en ren strømsplitt hvor sammensetningen ikke endres – da er det nok med en splittfraksjon).
- **Varmeveksler:** Trenger en opplysning for å bestemme overført varmemengde.
- **Kompressor/turbin:** Trenger en opplysning som gir tilført/utført arbeide (hvis trykket er gitt så trenger man virkningsgraden)

En **rask analyse** er da:

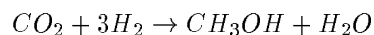
Hvis man mangler en eller flere av disse opplysningene så må de erstattes med tilsvarende antall andre uavhengige opplysninger om prosessen (f.eks. kan sammensetningen av en produktsstrøm være gitt istedet for sammensetningen av en fødestrøm eller istedet for en omsetningsgrad).

Trykk: I tillegg det som er listet over må man ha informasjon om trykket i alle enhetene (der det er nødvendig for beregningene).

Table 4.1: Rask analyse av om et problem er løsbart

Eksempel 4.4 Metanolprosess med resirkulasjon og avtapping (purge).

Metanol dannes i en gassfasereaktor fra en føde med CO_2 og hydrogen etter reaksjonen



(dette er en annen metanolprosess uten CO i føden.) Den "friske" føden består av en støkiometrisk blanding av CO_2 og hydrogen samt 5 mol% inerter. Produktstrømmen fra reaktoren avkjøles og slik at all metanol og vann kondenseres ut og fjernes i en separator. Den resterende gassdelen resirkuleres til reaktoren med unntak av en liten purge-strøm (avtapping) som er nødvendig for å unngå at inerter bygger seg opp. Mengden purge justeres slik at den kombinerte føden til reaktoren har 20 mol% inerter. omsetningsgraden i reaktoren (for hver passering) er 60%. Beregn utbyttet over reaktoren, totalt utbytte for prosessen og nødvendig mengde frisk føde når ønsket produksjonsmengde av ren metanol er 2500 t/d (tonn pr. døgn).

Løsning. Har vi nok opplysninger? La oss foreta en rask analyse: For føden (strøm 0) er sammensetningen kjent (siden det er gitt at det er støkiometrisk sammensetning og gitt at det er 5% inerter). Fødemengden er ikke gitt, men istedet er produksjonsmengden av metanol gitt. For reaktoren er omsetningsgraden gitt. For separatore er alle opplysninger gitt (det antas perfekt separasjon med all metanol og vann i væskeproduktet og de andre komponentene i gassproduktet). Det er ikke gitt noen opplysning om strømsplitten (purge), men istedet er det gitt en opplysning om at føden til reaktoren inneholder 20% inerter. Konklusjonen er at problemet inneholder nok opplysninger.

Siden det viser seg at vi relativt enkelt kan bestemme sammensetningen av føden til reaktoren (strøm 1) blir løsningen av problemet enklest ved at man begynner her, dvs. vi velger som **basis** $n_{1,tot} = 100$ [mol] (kunne godt valgt [mol/s]).

Siden det kun er en reaksjon vil forholdet mellom CO_2 og H_2 være støkiometrisk i alle strømmene, dvs. i alle strømmer gjelder

$$n_{H_2} = 3n_{CO_2}$$

Siden strøm 1 inneholder 20% inert får vi derfor for **strøm 1**:

$$n_{CO_2} = 20, n_{H_2} = 60, n_I = 20 \quad [\text{mol}]$$

Omsetningsgraden i reaktoren er $X_A = 0.6$ (hvor A er CO_2 eller H_2) og materialbalansen (4.5) gir da for utstrømmen fra reaktoren (**strøm 2**):

$$n_{CO_2} = 20 - 20 \cdot 0.6 = 8 \text{ mol}$$

$$n_{H_2} = 60 - 60 \cdot 0.6 = 24 \text{ mol}$$

$$n_{CH_3OH} = n_{H_2O} = 20 \cdot 0.6 = 12 \text{ mol}$$

$$n_I = 20 \text{ mol}$$

Vannet og metanolen fjernes ved kondensering som produkt (**strøm 3**) og de resterende lette komponenter utgjør **strøm 4**:

$$n_{CO_2} = 8, n_{H_2} = 24, n_I = 20, n_{tot} = 52 \quad [\text{mol}]$$

Av strøm 4 resirkuleres en fraksjon f som da utgjør **strøm 6**:

$$n_{CO_2} = 8f, n_{H_2} = 24f, n_I = 20f, n_{tot} = 52f$$

Vi kan nå sette opp tre balanser rundt blandepunktet (siden vi har tre komponenter her; CO_2 , H_2 og I). Imidlertid har vi allerede "brukt opp" en balanse siden vi har antatt at H_2 og CO_2 har samme støkiometriske forhold. Vi har derfor kun to uavhengige materialbalanser som vi velger å sette opp som totalbalanse og inertbalanse (andre valg kan gjøres). Disse balansene gir:

$$\text{Totalbalanse : } n_0 + 52f = 100$$

$$\text{Inertbalanse : } 0.05n_0 + 20f = 20$$

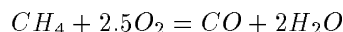
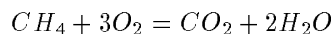
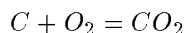
som ved løsning gir resirkulasjonsfraksjonen $f = 0.862$ og mengde frisk føde $n_0 = 55.17 \text{ mol}$. (Kommentar. Hvis vi ikke hadde hatt støkiometrisk føde ville vi ha måttet innføre en parameter for sammensetningen i strøm 1 og vi ville ha endt opp med tre balanseligninger med tre ukjente).

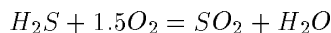
Det dannes 12 mol metanol, mens 13.104 mol CO_2 tilføres som frisk føde (dette er med $n_1 = 100 \text{ mol}$ som basis), dvs. det totale utbyttet over prosessen er $Y_{tot} = 12/13.104 = 0.916$. Til sammenligning er utbyttet over reaktoren lik 0.6 (som er lik omsetningsgraden siden det ikke er noen bireaksjoner).

For å beregne den vikelige mengden frisk føde må vi skalere tallene. Molvekten for metanol er $32 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$ og vi finner da at 2500 t/d metanol tilsvarer 904 mol/s, dvs. en skaleringsfaktor på $904/12 = 75.33$. Virkelig mengde frisk føde er da $55.17 \cdot 75.33 = 4156 \text{ mol/s}$.

4.5.1 Forbrenningsreaksjoner

Ved forbrenningsreaksjoner reagerer føden (*fuel*) med oksygen til CO_2 , CO , SO_2 og H_2O . Med fullstendig forbrenning menes at det forbrukes maksimalt med oksygen, dvs. det dannes CO_2 istedet for CO . Eksempel på forbrenningsreaksjoner





Sammensetningen av forbrenningsgasser kan gis på “våt” basis (når man tar med vann) eller på “tørr” basis (vannfri).

Standard forbrenningsvarmer, $\Delta_c H^\ominus$ ([J/mol] eller [J/kg]) for mange stoffer finnes i litteraturen. Vanligvis er disse for fullstendig forbrenning av stoffet ved sin naturlige tilstand til CO_2 (g) og H_2O (l) (alt ved 298 K). Dette kalles den høyere brennverdi (*higher heating value*). Alternativt oppgis enkelte ganger forbrenning til H_2O (g). Dette kalles lavere brennverdi (*lower heating value*). Standard forbrenningsvarmer kan brukes til å beregne standard dannelsesvarme, $\Delta_f H^\ominus$.

4.5.2 Atombalanser og antall uavhengige reaksjoner

Balansene over er **molekylære** balanser, f.eks. for metanol eller metan.

Man kan også sette opp atombalanser, f.eks. en balanse på atomet O. Atombalansen gir oss ikke noe mer informasjon i forhold til det vi allerede har fra komponentbalansene, siden vi egentlig har “brukt opp” atombalansen når vi “balanserer” en reaksjonsligning for å finne de støkiometriske koeffisienter.

For å illustrere bruk av atombalanser las oss se på atombalansen for H i eksempel 4.1. Balansen “Inn H = Ut H” gir

$$6n_{C_3H_6,0} + 3n_{NH_3,0} + 3n_{C_3H_3N,0} + 2n_{H_2O,0} = 6n_{C_3H_6} + 3n_{NH_3} + 3n_{C_3H_3N} + 2n_{H_2O}$$

og setter vi inn tall vil vi se at dette stemmer. Tilsvarende kan vi sette opp balanser for C, N og O.

Antall uavhengige reaksjoner En nyttig egenskap ved atombalanser er at de kan brukes til å si noe om antall uavhengige reaksjoner.

Vi har:

For et system der n_c komponenter inngår i reaksjoner, og for hvilke komponenter vi kan sette opp n_a uavhengige atombalanser, kan vi generelt sette opp $n_c - n_a$ uavhengige reaksjoner.¹

¹ Det er ikke alltid så lett å se direkte hvor mange uavhengige atombalanser man har; til dette kan man beregne rangen av atommatrisen (begrepet rang undervises i matematikken). I eksempel 4.1 er atommatrisen for de $n_c = 5$ komponentene og fire atomene H, N, C og O:

$$A = \begin{bmatrix} 6 & 3 & 0 & 3 & 2 \\ 3 & 0 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

som har 4 uavhengige rader dvs. rangen er $n_a = 4$. (sjekkes f.eks. i MATLAB med kommandoen `>>rank(A)`). (Hvis to av atombalansene uttrykte det samme ville vi fått $n_a = 3$).

I eksempel 4.1 med 5 komponenter er alle de 4 atombalansene for H, N, C og O uavhengige (se fotnoten) og vi har da kun $5 - 4 = 1$ *uavhengig* kjemisk reaksjon, dvs. den reaksjonen som er oppgitt er den eneste mulige som involverer noen av de 5 komponentene (prøv selv dersom du tviler).

Tilsvarende kan det enkelt vises i eksempel 4.2 med 4 komponenter at de 2 atombalansene for C og H er uavhengige, dvs. det er $4 - 2 = 2$ uavhengige kjemiske reaksjoner. Dette betyr at f.eks. reaksjonen $C_2H_4 + 2H_2 \rightarrow 2CH_4$ er avhengig av de to vi allerede har satt opp (den fås ved å trekke de to reaksjonene fra hverandre).

For komponentene CH_4 , CH_3OH og O_2 ($n_c = 3$) har vi 3 atomer (C, H og O), men kun $n_a = 2$ uavhengige atombalanser (siden C og H “følger hverandre”) slik at vi kan sette opp $n_c - n_a = 1$ kjemisk reaksjon, f.eks. $CH_4 + \frac{1}{2}O_2 = CH_3OH$.

Det er viktig å kjenne antall uavhengige reaksjoner fordi vi da vet hvor mange uavhengige opplysninger som trenges for å beregne hva som skjer i reaktoren. Hvis vi f.eks. har 2 uavhengige reaksjoner så er omsetningen i en reaktor fullstendig beskrevet av 2 reaksjonsomfang (ξ_1 og ξ_2) eller av 2 omsetningsgrader.

5

Energibalansen

Energibalansen trenges for å beregne temperatur, varmeoverføring eller arbeide. I dette kapitlet utleder vi energibalansen for åpne systemer (termodynamikkens 1. lov) der entalpien kommer med som summen av strømmens indre energi og trykk-volum arbeide.

5.1 Energiformer

Den generelle energibalansen er en generalisering av termodynamikkens 1.lov til åpne systemer med utveksling av masse. I tillegg tar man i den generelle energibalanse også med andre energiformer enn indre energi, f.eks. potensiell og kinetisk energi. Vi vil her se på følgende bidrag til energien:

$(\text{Total}) \text{ Energi} = \text{Indre energi} + \text{Potensiell energi} + \text{Kinetisk energi}$

eller

$$E = U + E_P + E_K$$

der E er (total) energi, U er indre energi, E_P er potensiell energi og E_K er kinetisk energi. I tillegg kan man ha andre energiformer som elektromagnetisk energi, overflateenergi og kjerneenergi, men disse er vanligvis av liten interesse for oss. Med kinetisk energi (E_K) tenker vi her på bevegelse på makroskala og ikke på de temperaturavhengige molekylbevegelsene (f.eks. translasjon, rotasjon og vibrasjon) som er inkludert i den indre energien U .

Merk at indre energi inkluderer de fleste energiformene av interesse for oss; slik som kjemisk energi, termisk energi, fordampingsenergi etc.. For ideelle gasser og for de fleste væsker og faste stoffer er indre energi kun en funksjon av temperatur og sammensetning (dvs. tilnærmet uavhengig av trykket).

Potensiell (E_P) og kinetisk energi (E_k) kan vanligvis neglisjeres i de balansene vi skal sette opp fordi endringen i indre energi (som også inkluderer energi ved temperaturendringer) vanligvis dominerer. Dette illustreres i følgende eksempel.

Eksempel 5.1 Fossefall. For å illustrere at endringer i potensiell og kinetisk energi vanligvis kan neglisjeres i forhold til endringer i indre energi, vil vi beregne økningen i vanntemperaturen når vann faller ned 100 m.

La oss se på hva som skjer med en masse m [kg]. Under fallet i fossen omdannes potensiell energi (mgh [J]) til kinetisk energi ($mv^2/2$ [J]), dvs. energibalansen gir

$$mv^2/2 = mgh$$

og vi finner at vannhastigheten v ved bunnen av fossen (når vi ikke har friksjonstap) er

$$v = \sqrt{2gh} = \sqrt{2 \cdot 10 \cdot 100} = 45 \text{ [m/s]}$$

Ved oppbremsingen i bunnen av fossen omdannes denne kinetiske energien til indre energi. Endringen i indre energi er $mC_V\Delta T$ der $C_V \approx C_p$ for væsker og $C_p = 4180$ [J/kg, K]. Energibalansen gir da

$$mC_p\Delta T = mv^2/2 \Rightarrow \Delta T = \frac{v^2/2}{C_p} = \frac{gh}{C_p} = \frac{10 \text{ m/s}^2 \cdot 100 \text{ m}}{4180 \text{ J/kg K}} = 0.24 \text{ K}$$

dvs. økningen i temperatur etter fallet på 100 m er kun 0.24 K.

I prosessanlegg er høydeforskjellene typisk mindre enn 60 m, og vi konkluderer derfor med at endringer i potensiell energi vanligvis kan neglisjeres i forhold til typiske endringer i indre energi.

Videre er i prosessanlegg typiske hastigheter for strømming i rør er fra ca. 1 m/s eller lavere (for væsker) til ca. 20 m/s (for gasser ved 1 bar), og vi konkluderer derfor med at endringer i kinetisk energi vanligvis kan neglisjeres i forhold til typiske endringer i indre (termisk) energi.

5.2 Den generelle energibalansen

Energien E er en konserverert størrelse og den generelle energibalansen over et tidsrom fra t_i (initialtilstand) til t_f (slutttilstand) kan med basis i den generelle balanseligningen (3.3) skrives

$$\boxed{E_f - E_i = E_{\text{inn}} - E_{\text{ut}} + Q + W} \quad [J; J/s] \quad (5.1)$$

der

$E_f - E_i$ er endringen av beholdningen av energi innen systemet over den tidsperiode vi betrakter systemet (kan være pr. tidsenhet)

E_{inn} og E_{ut} er energi tilført og fjernet med massestrømmer

Q er tilført varme gjennom vegg (fra omgivelsene)

W er tilført arbeide (fra omgivelsene).

I det følgende vil vi, med mindre annet er sagt, **neglisjere endringer i kinetisk og potensiell energi**, dvs. vi kan anta at energien er lik den indre energi,

$$E = U$$

Den generelle energibalansen blir da

$$\boxed{U_f - U_i = U_{\text{inn}} - U_{\text{ut}} + Q + W} \quad [J; \text{ J/s}] \quad (5.2)$$

(men vær oppmerksom på at vi alltid kan generalisere igjen ved å erstatte U med E).

Vi deler vanligvis arbeidet opp i to ledd

$$W = W_{pV} + W_s \quad (5.3)$$

der W_{pV} er trykk-volum arbeide og W_s er akselarbeide (*shaft work*). Det kan også være andre bidrag, f.eks. elektrokjemisk arbeide, som vi ikke betrakter i det videre.

1. **Akselarbeidet** W_s tilføres vanligvis ved bruk av roterende maskineri og bidrar f.eks. til øke systemets trykk, men uten at volumet nødvendigvis endres.
2. **Trykk-volum arbeidet** kan for en åpen prosess med masseutveksling skrives

$$W_{pV} = W_{pV,\text{inn}} - W_{pV,\text{ut}} - \int_{V_i}^{V_f} p_{ex} dV \quad (5.4)$$

der $W_{pV,\text{inn}}$ er pV -arbeide som inn-strømmen tilfører systemet idet den “presser seg inn” i systemet, $W_{pV,\text{ut}}$ er pV -arbeide som ut-strømmen utfører på omgivelsene idet den “dyttes ut” av systemet, og $-\int_{V_i}^{V_f} p_{ex} dV$ er i tilført pV -arbeide pga. endring i systemets volum; se (2.5).

Vi vil i neste avsnitt utlede uttrykk for $W_{pV,\text{inn}}$ og $W_{pV,\text{ut}}$, men la oss først se på spesialtilfellet med lukket system.

5.3 Energibalansen for lukket system

For et lukket system er det ingen masseutveksling så $U_{\text{inn}} = 0$, $U_{\text{ut}} = 0$, $W_{pV,\text{inn}} = 0$ og $W_{pV,\text{ut}} = 0$, og hvis vi neglisjerer kinetisk og potensiell energi blir energibalansen $U_f - U_i = Q + W$ som er det som vanligvis kalles

termodynamikkens 1. lov. For et lukket system er videre trykk-volum arbeidet gitt ved

$$W_{pV} = - \int_{V_i}^{V_f} p_{ex} dV \quad (5.5)$$

der P_{ex} er omgivelsenes trykk, V_i er volumet i initialtilstanden og V_f er volumet i slutttilstanden. Det negative fortegnet for pV -bidraget skyldes konvensjonen om at W er *tilført* arbeide.

Energibalansen for et **lukket system** tar da følgende generelle form

$$U_f - U_i = Q - \int_{V_i}^{V_f} p_{ex} dV + W_s \quad [J] \quad (5.6)$$

For tilfellet med reversibelt pV -arbeide har vi at $p_{ex} = p$. Energibalansen for et lukket system er diskutert i mer detalj i kapittel 2.4.

Isolert system. Et isolert system er et lukket system uten utveksling av varme og arbeide; dvs. $Q = 0$ og $W = 0$. Energibalansen sier at for et slikt system er indre energi konstant, $U_f = U_i$.

5.4 Energibalansen for åpent system (kontinuerlig prosess)

Vi ser i dette faget stort sett på *kontinuerlige prosesser* med utveksling av masse ("inn- og utstrømmer"), dvs. åpne systemer. Energibalansen kan som vist (5.2) skrives

$$U_f - U_i = U_{\text{inn}} - U_{\text{ut}} + Q + \underbrace{W_{pV,\text{inn}} - W_{pV,\text{ut}} - \int_{V_i}^{V_f} p_{ex} dV}_{\text{trykk-volum arbeide}} + W_s \quad (5.7)$$

Vi nå skal utlede uttrykkene for det pV -arbeide strømmene utfører på systemet; $W_{pV,\text{inn}}$ og $W_{pV,\text{ut}}$.

Utleddning av strømmenes pV -arbeid. Vi ser på hva som skjer når en liten masse dn_{inn} [mol] tilføres systemet. For det første bærer massen med seg en indre energi gitt ved

$$dU_{\text{inn}} = U_{m,\text{inn}} \cdot dn_{\text{inn}} \quad [J]$$

(hvor $U_{m,\text{inn}}$ [J/mol] er molar indre energien). Men i tillegg utfører den lille massen et pV -arbeide på systemet. La oss anta at systemet inkluderer den lille massen dn_{inn} med sitt lille volum $dV_{\text{inn}} = V_{m,\text{inn}} dn_{\text{inn}}$ [m³] (der $V_{m,\text{inn}}$ [m³/mol] er molvolumet). pV -arbeidet som utføres på systemet for å "dytte" inn denne lille massen, dvs. for å redusere systemets volum med $dV_{m,\text{inn}}$, er som før, se (2.4), gitt ved

$$dW_{pV,\text{inn}} = -p_{\text{inn}}(-dV_{\text{inn}}) = p_{\text{inn}} V_{m,\text{inn}} dn_{\text{inn}}$$

Den totale energien (indre energi pluss arbeide) som tilføres systemet med den lille massen dn_{inn} er da

$$dU_{\text{inn}} + dW_{pV,\text{inn}} = \underbrace{(U_{m,\text{inn}} + p_{\text{inn}} V_{m,\text{inn}})}_{H_{m,\text{inn}}} dn_{\text{inn}} = dH_{\text{inn}} \quad [J]$$

dvs. lik *entalpien* som tilføres med massen. Det totale entalpien (enrgi pluss pV -arbeide) som tilføres med massen n_{inn} er da $H_{\text{inn}} = H_{m,\text{inn}} n_{\text{inn}}$. Tilsvarende fås for utstrømmen(e), men med motsatt fortegn.

Vi har altså vist at

$$U_{\text{inn}} + W_{pV,\text{inn}} = H_{\text{inn}}$$

$$U_{\text{ut}} + W_{pV,\text{ut}} = H_{\text{ut}}$$

Energibalansen (5.7) for et *åpent system* kan da skrives på følgende **generelle form**

$$U_f - U_i = H_{\text{inn}} - H_{\text{ut}} + Q - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ex}} dV + W_s \quad [J] \quad (5.8)$$

Merk at denne balansen kan være i [J], [J/s], [J/mol] eller [J/kg] avhengig av hva vi har valgt som basis.

Grunnen til at entalpien kommer inn i energibalansen er altså at

Summen av indre energi og pV -arbeid i en strøm er lik entalpien

(Bruk av entalpi i energibalansen for et åpent system har altså ingenting med konstant trykk å gjøre – dette sies eksplisitt fordi denne misforståelsen er ganske utbredt.)

Bidraget fra leddet $-\int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ex}} dV$ er svært ofte neglisjerbart; enten fordi volumet er konstant (slik det oftest er for systemer med gasser) eller fordi endringen i volum er lite (slik det oftest er for systemer med faste stoffer og væske).

- **Kommentar Δ -variable.** Vi kan omskrive (5.8) med Δ -variable, f.eks.

$$\Delta_t U + \Delta_{io} H = Q - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ex}} dV + W_s \quad (5.9)$$

der $\Delta_t U = U_f - U_i$ er endringen i indre energi i *tidsperioden* fra t_i til t_f , mens $\Delta_{io} H = H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}}$ er forskjellen i entalpi mellom og inn- og utstrømmer (subskript *io* er for *in-out*). Siden det er relativt sjelden av vi har balanser der både $\Delta_t U$ og $\Delta_{io} H$ er med, har dette medført bruk av forenklet notasjon:

— For lukkede systemer er $\Delta_{io} H = 0$ og vi bruker ofte ΔU i betydningen $U_f - U_i$.

— For stasjonære systemer er $\Delta_t U = 0$ og vi bruker ofte ΔH i betydningen $H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}}$.

Men det er klart at denne bruken av symbolet Δ i to helt forskjellige betydninger er en mulig kilde til forvirring - så vær oppmerksom.

Følgende eksempel illustrerer den generelle formen av energibalansen hvor vi må ha med både $\Delta_t U = U_f - U_i$ og $\Delta_{io} H = H_{\text{inn}} - H_{\text{ut}}$.

Eksempel 5.2 Fylling av gass på tank. En tom (evakuert) tank fylles med luft med temperatur $T_{\text{inn}} = 300\text{K}$. Finn temperaturen T_f i tanken etter fyllingen. Det antas ideell gass og at prosessen er adiabatisk, $Q = 0$, $\gamma = C_p/C_V = 1.4$ antas konstant (det vil vise seg at disse sparsomme opplysningene er nok til å løse oppgaven).

Løsning. Volumet av tanken er konstant ($V_f = V_i$) og det utføres ikke noe akselarbeide ($W_s = 0$). Videre er $U_i = 0$ siden det ikke er noen masse i tanken initielt, og det er ingen utstrøm så $H_{\text{ut}} = 0$. Energibalansen (5.8) blir da

$$U_f = H_{\text{inn}}$$

dvs. den indre energien i tanken er lik entalpien for det som er påfylt. La oss anta som basis at det fylles på 1 mol gass. Vi uttrykker indre energi ved entalpien,

$$U_f = H_f - p_f V_f = H_f - RT_f \quad [J/mol]$$

der den siste likheten gjelder siden $pV = RT$ for 1 mol ideell gass. For ideell gass er entalpien uavhengig av trykket og antagelsen om konstant varmekapasitet gir, se (2.30),

$$H_f - H_{\text{inn}} = C_p(T_f - T_{\text{inn}}); \quad [J/mol]$$

(vi evaluerer entalpiendringen når 1 mol gass tas fra inntilstanden til sluttstanden f). Energibalansen gir da

$$C_p(T_f - T_{\text{inn}}) = RT_f$$

som løst med hensyn på T_f og innsatt $C_p - C_V = R$ [J/mol] gir

$$T_f = \frac{C_p}{C_V} T_{\text{inn}} = \gamma T_{\text{inn}} \quad (5.10)$$

For luft er $\gamma = C_p/C_V = 1.4$, og vi finner $T_f = 1.4 \cdot 300 = 420\text{ K}$, dvs. temperaturen stiger med 120 K. Temperaturøkningen skyldes pV -arbeidet som den innstrømmende gassen utfører. Utledningen viser at slutt-temperaturen er den samme uavhengig av hvilken mengde luft vi fyller på (!!!) (så lenge vi har en adiabatisk prosess og kan anta konstant varmekapasitet og ideell gass).

Eksempel 5.3 Tømming av gassbeholder. *En beholder inneholder en gass ved 10 bar og 300 K (tilstand i). Beholderen tømmes slik at slutt-trykket blir 1 bar. Beregn slutt-temperaturen (tilstand f) når det antas adiabatisk prosess.*

Løsning. Dette ligner mye på foregående eksempel, men det er faktisk ikke fullt så enkelt å løse (prøv selv). Vi må bruke en differensiell balanse for å løse oppgaven; se side 171 for å lese resten av historien.

5.5 Energibalansen for stasjonær prosess

La oss nå se på det viktige spesialtilfellet med en stasjonær prosess der systemets variable (inkludert energien) ikke endres over den tid vi betrakter systemet, dvs.

$$\Delta_t U = U_f - U_i = 0 \quad \text{eller} \quad \frac{dU}{dt} = 0$$

Den generelle energibalansen (5.8) blir da for en stasjonær prosess

$$0 = H_{\text{inn}} - H_{\text{ut}} + Q + W_s \quad (5.11)$$

eller ekvivalent

$$\boxed{H_{\text{ut}} = H_{\text{inn}} + Q + W_s} \quad [\text{J}; \text{J/s}] \quad (5.12)$$

eller ekvivalent

$$\Delta_{io} H \triangleq \boxed{H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}} = Q + W_s} \quad [\text{J}; [\text{J/s}]] \quad (5.13)$$

der Q som vanlig er tilført varme, W_s er tilført akselarbeide og H_{inn} og H_{ut} er entalpien som følger med strømmene. Vi ser at energibalansen får form av en “entalpibalanse”, men dette er egentlig misvisende siden entalpi ikke er en konserverert størrelse. Uttrykket entalpibalanse bør derfor unngås eller man bør i det minste bruke anførselstegn.

5.6 To metoder for evaluering av entalpi

Før vi går videre med eksempler er det viktig å nevne at det finnes to ulike metoder for å evaluere entalpieddene som inngår i energibalansen.

Metode 1: Bruk av “absolutte” entalpier

Man velger en felles referansetilstand for alle strømmene. Man kan da uttrykke den “absolutte” entalpien for hver strøm uavhengig av de andre,

og man kan bruke energibalansen på formen (5.12). Hvis det er kjemisk reaksjon brukes vanligvis elementene som referanse og hvis det ikke er reaksjon brukes vanligvis de rene komponenter som referanse. I begge tilfeller brukes vanligvis felles referansetemperatur T_{ref} og referansetrykk p_{ref} for alle elementer/komponenter. Vi velger ofte $T_{\text{ref}} = 298.15 \text{ K}$ og $p_{\text{ref}} = p^{\ominus} = 1 \text{ bar}$. Se side 43 for mer detaljer.

Metode 1 foretrekkes ved systematiske beregninger (f.eks. i datamaskinprogrammer).

Metode 2: Direkte evaluering av entalpidifferanser

Man evaluerer direkte entalpiforskjellen mellom inn- og utstrømmene, $H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}}$, ved å betrakte entalpiendringene for en tenkt prosess som tar oss fra inn- til utstrømmer, og man bruker energibalansen på formen (5.13). Vi utnytter at entalpi er en tilstandsfunksjon og adderer bidragene fra delprosessene,

$$H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}} = \sum_i \Delta_i H$$

der $\Delta_i H$ er entalpiendringen ved en (tenkt) delprosess i . Her er det ikke nødvendig å eksplisitt innføre referansetilstander fordi man hele tiden evaluerer forskjeller.

Metode 2 er mye brukt ved håndberegninger med stasjonære balanser.

Kommentar. Metodene gir naturligvis samme resultat, og det er ikke så stor forskjell på de to metodene som det kanskje kan virke her:

- Når man skal evaluere entalpien for de individuelle strømmen i metode 1, f.eks. bestemme $H_{j,\text{inn}}$ for strøm j , så må denne bestemmes ved å se på en tenkt prosess fra referansetilstanden (f.eks. elementene ved T_{ref}) til den aktuelle tilstand.
- Ved litt ettertanke ser man at metode 2 tilsvarer at man har valgt de kombinerte utstrømmene som referansetilstand.

5.7 Eksempler stasjonær energibalanse

Vi skal her anvende den stasjonære energibalansen på en del eksempler der der ikke skjer noen varmeoverføring ($Q = 0$) og ikke tilføres noe akselarbeide ($W_s = 0$). Energibalansen (5.12) blir da ganske enkelt

$$\boxed{H_{\text{ut}} = H_{\text{inn}}} \quad \text{eller} \quad \boxed{H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}} = 0} \quad (5.14)$$

dvs. entalpien til instrømmene er lik entalpien til utstrømmene. Vi har forøvrig heller ikke noen reaksjoner i eksemplene i dette avsnittet. Vi vil illustrere begge de to metodene for evaluering av entalpi.

Vær sikker på at du forstår disse eksemplene.

5.7.1 Energibalanse for blandeprosesser

Eksempel 5.4 Blanding av kaldt og varmt vann. Vann med temperatur T_1 (strøm 1) skal blandes med vann med temperatur T_2 (strøm 2) for å lage vann med temperatur T_3 (utstrøm). Hvor mye trengs av de to innstrømmene for å lage mengden m_3 [kg]? Det kan antas konstant varmekapasitet.

Løsning. Massebalansen gir

$$m_3 = m_1 + m_2 \quad [\text{kg}]$$

Absolutte entalpier (metode 1). Energibalansen (5.12) blir $H_{\text{ut}} = H_{\text{inn}}$. Vi bruker vann (ren komponent) ved T_{ref} som referanse. Med konstant varmekapasitet gir energibalansen følgende

$$\underbrace{m_3 C_p (T_3 - T_{\text{ref}})}_{H_3} = \underbrace{m_1 C_p (T_1 - T_{\text{ref}})}_{H_1} + \underbrace{m_2 C_p (T_2 - T_{\text{ref}})}_{H_2} \quad [\text{J}] \quad (5.15)$$

Leddene med T_{ref} faller ut siden fra materialbalansen $m_3 = m_1 + m_2$, og vi får

$$m_3 C_p T_{\text{ref}} = m_1 C_p T_{\text{ref}} + m_2 C_p T_{\text{ref}}$$

og subtraherer vi dette fra (5.15) får vi

$$m_3 C_p T_3 = m_1 C_p T_1 + m_2 C_p T_2 \quad (5.16)$$

(at T_{ref} faller ser man også ved å bruke "trikset" $T_{\text{ref}} = 0$).

Evaluering av differanser (metode 2). Energibalansen (5.13) blir $\Delta_{io}H = H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}} = 0$, og for å direkte evaluere $\Delta_{io}H$ (dvs. danne utstrømm 3 fra innstrømmene 1 og 2) vil vi se på summen av følgende tenkte delprosesser

1. Varme opp strøm 1 fra T_1 til T_3 , $\Delta_1 H = m_1 C_p (T_3 - T_1)$.
2. Varme opp strøm 2 fra T_2 til T_3 , $\Delta_2 H = m_2 C_p (T_3 - T_2)$.
3. Blande sammen de to strømmene ved temperaturen T_3 . Vi neglisjerer blandingsvarme, dvs. $\Delta_3 H = 0$.

Siden entalpi er en tilstandsfunksjon fås $H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}} = \Delta_1 H + \Delta_2 H + \Delta_3 H$, og energibalansen $H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}} = 0$ gir

$$m_1 C_p (T_3 - T_1) + m_2 C_p (T_3 - T_2) = 0 \quad (5.17)$$

som er identisk med det vi fant i (5.16).

I neste eksempel ser vi på et tilfelle der strømmene som blandes har ulik varmekapasitet.

Eksempel 5.5 Blanding av to gass-strømmer.¹ En gass-strøm på 10 mol/s ved 300 K og 6 bar og med varmekapasitet $C_{p,1} = 30 \text{ kJ/mol K}$ (strøm 1) og en annen gass-strøm på 20 mol/s ved 500 K og 5 bar og med varmekapasitet $C_{p,2} = 65 \text{ kJ/mol K}$ (strøm 2), blandes for å lage en kombinert strøm ved 4 bar. Hva temperaturen av blandingen?

Løsning. La oss med en gang slå fast at trykkene ikke har noe å si for løsningen av oppgaven siden entalpien er uavhengig av trykket for ideell gass (men vi merker oss i alle fall at utstrømmen har lavere trykk enn innstrømmen, noe som er rimelig). Massebalansen gir

$$n_{\text{ut}} = n_1 + n_2 = 10 + 20 = 30 \quad [\text{mol/s}]$$

La oss nå evaluere energibalansen med de to metodene.

Absolutte entalpier (metode 1). "Entalpibalansen" (5.12) skrives

$$H_{\text{ut}} = H_1 + H_2 \quad [\text{J/s}]$$

Med antagelsen om konstant varmekapasitet kan vi skrive

$$H_{\text{ut}} = n_{\text{ut}} C_{p,\text{ut}} (T_{\text{ut}} - T_{\text{ref}})$$

$$H_1 = n_1 C_{p,1} (T_1 - T_{\text{ref}}); \quad H_2 = n_2 C_{p,2} (T_2 - T_{\text{ref}})$$

hvor C_p [J/mol K] er den molare varmekapasiteten og T_{ref} er referansetemperaturen for entalpi (vi trenger ikke spesifisere T_{ref} fordi den vil falle ut av balanser hvor vi kun har termisk energi hvis vi neglisjerer blandingsvarmer – et "triks" er da å velge den som $T_{\text{ref}} = 0 \text{ K}$). Vi kjenner ikke $C_{p,\text{ut}}$ for blandingen, men for ideell gass er den lik den midlere verdien, se (2.34), og vi har

$$C_{p,\text{ut}} = \frac{n_1 C_{p,1} + n_2 C_{p,2}}{n_{\text{ut}}} \quad \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

Kombinasjon av disse ligningene gir

$$(n_1 C_{p,1} + n_2 C_{p,2}) T_{\text{ut}} = n_1 C_{p,1} T_1 + n_2 C_{p,2} T_2$$

(dvs. T_{ref} faller som forventet ut), og vi får

$$T_{\text{ut}} = \frac{n_1 C_{p,1} T_1 + n_2 C_{p,2} T_2}{n_1 C_{p,1} + n_2 C_{p,2}} = \frac{10 \cdot 30 \cdot 300 + 20 \cdot 65 \cdot 500}{10 \cdot 30 + 20 \cdot 65} = 462.5 \quad [\text{K}]$$

Evaluering av differanser (metode 2). For å danne utstrømmen fra innstrømmene ser vi på følgende tenkte prosesser:

1. Varme opp strøm 1 fra T_1 til T_{ut} , $\Delta_1 H = n_1 C_{p,1} (T_{\text{ut}} - T_1)$.

¹ Vi får det samme resultatet i dette eksemplet om vi så på en ideell blanding av to væskestrømmer.

2. Varme opp strøm 2 fra T_2 til T_{ut} , $\Delta_2 H = n_2 C_{p,2}(T_{\text{ut}} - T_2)$ (egentlig er dette en avkjøling siden $T_{\text{ut}} < T_2$).
3. Blande sammen de to strømmene ved temperaturen T_{ut} . Vi neglisjerer blandingsvarme, dvs. $\Delta_3 H = 0$.

Vi har da at $H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}} = \Delta_1 H + \Delta_2 H + \Delta_3 H$ og energibalansen $H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}} = 0$ gir

$$\underbrace{n_1 C_{p,1}(T_{\text{ut}} - T_1)}_{\Delta_1 H > 0} + \underbrace{n_2 C_{p,2}(T_{\text{ut}} - T_2)}_{\Delta_2 H < 0} = 0$$

Vi kan se dette slik at den varmemengden som avgis når strøm 2 avkjøles til blandingens temperatur ($\Delta_2 H$) balanserer med varmemengden som trengs for å varme opp strøm 1 ($\Delta_1 H$). Løsning av ligningen gir

$$T_{\text{ut}} = \frac{n_1 C_{p,1} T_1 + n_2 C_{p,2} T_2}{n_1 C_{p,1} + n_2 C_{p,2}} = \frac{10 \cdot 30 \cdot 300 + 20 \cdot 65 \cdot 500}{10 \cdot 30 + 20 \cdot 65} = 462.5 \quad [K]$$

som er det samme som vi fant med metode 1.

Vi merker oss fra disse eksemplene at en direkte evaluering av differansene (metode 2) ofte er enklere enn bruk av absolutte entalpier (metode 1).

Under følger noen relativt enkle øvingsoppgaver der man må kombinere masse- og energibalansen.

Øving 5.1 Blanding av varmt saltvann Det skal lages 2.5 kg/s varmt saltvann med 1 vekt% salt og 37°C ved å blande følgende strømmene: Strøm 1 er rent vann ved 8°C. Strøm 2 inneholder 10% salt og er 80°C. Strøm 3 inneholder 1% salt og er 50°C. Hvor mye trengs av hver strøm? (Skriv klart ned hvilke antagelser du gjør) (Løsning: 0.841, 0.093, 1.566).

Hva skjer hvis strøm 1 inneholder 2% salt? (Løsning: 0.670, -0.145, 1.965; det negative fortegnet er naturligvis ufysikalsk eller det kan tolkes som at vi blander sammen strøm 1 og 3 og etterpå på en mystisk måte greier å fjerne en strøm med temperatur og sammensetning som strøm 2.)

Øving 5.2 Prosess for fremstilling av oljeblanding. Det skal lages 1 kg/s av et produkt som er en vannløsning med 30 vekt% olje og temperatur 20°C i en to-trinns prosess. I trinn 1 blandes strøm 1 og strøm 2 sammen, og i trinn 2 kjøles produktet ned til ønsket temperatur. Strøm 1 er rent vann ved 15°C og strøm 2 er ren olje ved 90°C. (du kan bruke fysikalske data som for vann). Beregn mengden av strøm 1 og 2 samt kjølebehovet. (Løsning: 0.7 kg/s, 0.3 kg/s, 73.3 kW).

Øving 5.3 En noe annen prosess for å lage oljeblanding. Det skal lages 1 kg/s av et produkt som er en vannløsning med 30 vekt% olje og temperatur 20°C i en to-trinns prosess. I trinn 1 blandes strøm 1 og strøm 2 sammen, og

i trinn 2 fjernes noe rent vann (strøm 3) ved dekantering (olje og vann kan tenkes å danne to faser når de står litt). Strøm 1 er rent vann ved 15°C og strøm 2 er ren olje ved 90°C . Beregn mengden av de tre strømmene. (Dette ligner meget på øving 5.2 men merk at du her skal blande direkte til ønsket temperatur.) (Løsning: 4.2, 0.3, 3.5 [kg/s]).

Øving 5.4 Gjenta øving 5.3 men anta at den dekanterte strømmen (strøm 3) inneholder 2 vekt% olje. (Løsning: 5.6, 0.4, 5.0 [kg/s] dvs. taper 0.1 kg/s olje).

Øving 5.5 Enda en prosess for oljeblanding. Det skal lages 1kg/s av et produkt som er en vannløsning med 30 vekt% olje og temperatur 20°C i en to-trinns prosess. I trinn 1 blandes strøm 1 og strøm 2 sammen, og i trinn 2 fjernes noe rent vann (strøm 3) ved avdampning (dampen trekkes av under vakuum). Strøm 1 er rent vann ved 15°C og strøm 2 er ren olje ved 90°C . Beregn mengden av de tre strømmene. (Dette ligner meget på øving 5.2 men merk at kjølingen her skjer ved avdampning. Du kan bruke fysikalske data som for rent vann; se øving 5.6 for beregning av fordampningsvarme av vann ved 20°C .) Beregn mengden av de tre strømmene. (Løsning: 0.7297, 0.3, 0.0297 [kg/s]).

5.7.2 Litt termokjemi

De neste oppgavene bruker egentlig kun det faktum at entalpi er en tilstandsfunksjon. Vær sikker på at du forstår disse oppgavene!

Eksempel 5.6 Fordampningsvarme

Beregn fordampningsentalpien ved temperaturen T når fordampningsvarmen ved temperaturen T_0 er kjent og det antas konstante varmekapasiteter for gass og væske.

Løsning. Vi ønsker å beregne varmen for å ta væske ved temperaturen T til gass ved temperaturen T (fra A til D på figuren). ?? Entalpi er en tilstandsfunksjon og vi kan derfor finne denne som summen av følgende tre delprosesser

1. A til B: Varme opp væsken fra T til T_0 . $\Delta_1 H = C_p(l)(T_0 - T)$ [J/mol] eller [J/kg].
2. B til C: Fordampe væsken ved T_0 . $\Delta_2 H = \Delta_{\text{vap}} H(T_0)$ [J/mol] eller [J/kg]
3. C til D: Kjøle gassen fra T_0 til T . $\Delta_3 H = C_p(g)(T - T_0)$ [J/mol] eller [J/kg]

Dvs. fordampningsvarmen ved temperaturen T er

$$\Delta_{\text{vap}} H(T) = \Delta_1 H + \Delta_2 H + \Delta_3 H = \Delta_{\text{vap}} H(T_0) + (C_p(l) - C_p(g))(T_0 - T)$$

Merk at $C_p(l) > C_p(g)$ slik at fordampningsvarmen avtar med økende temperatur. Merk at vi har neglisjert trykkets innflytelse for delprosessene 1 og 3. Dette er i orden når vi ikke er for nær det kritiske punkt (i det kritiske punkt er det ikke lenger noen forskjell på gass og væske og fordampningsvarmen er 0).

Øving 5.6 Fordampningsvarme for vann. Gitt for vann: $C_p(l) = 75.4$ kJ/mol K og $C_p(g) = 33.6$ kJ/mol K og ved 100°C og 1 atm er $\Delta_{\text{vap}}H = 40.6$ kJ/mol. (a) Beregn fordampingsentalpien for vann ved 25°C under antagelse av konstante varmekapasiteter. (Løsning: 43.7 kJ/mol som stemmer bra med den korrekte verdien på 44.0 kJ/mol).

(b) Den kritiske temperaturen for vann er 647.3 K. Sammenlign dette med verdien av T som gir $\Delta_{\text{vap}}H(T) = 0$ i det forenklete uttrykket der vi har antatt konstante varmekapasiteter (Løsning: 1344 K, så det er åpenbart at antagelsen om konstante varmekapasiteter og neglisjering av trykkeffekter stemmer dårlig nær det kritiske punkt)

Eksempel 5.7 Oppvarming ved innblåsning av damp. Vanndamp ved 100°C (strøm 1) blandes med en vannstrøm på 3 kg/s med temperatur 15°C (strøm 2) for å lage en oppvarmet vannstrøm med temperatur 85°C (strøm 3). Hvor mye vanndamp må tilsettes? (Data: Fordampningsvarmen for vann ved 100°C er 40.6 kJ/mol som er lik 2257 kJ/kg. Varmekapasitetene på massebasis er 4.18 kJ/kg K (væske) og 1.87 kJ/kg K (damp).)

Vi bruker metode 2 for energibalansen og ser på følgende delprosesser:

1. Strøm 1 kondenseres ved 100°C , $\Delta_1H = m_1(-\Delta_{\text{vap}}H) = m_1(-2257)$ [kJ] der m_1 [kg/s] er massestrømmen (det negative fortegnet skyldes at vi kondenserer som er den motsatte prosessen av fordampning).
2. Strøm 1 avkjøles fra 100°C til 85°C , $\Delta_2H = m_1C_p(g)(T_3 - T_1)$ der $T_3 - T_1 = -15^\circ\text{C}$.
3. Strøm 2 oppvarmes fra 15°C til 85°C , $\Delta_3H = m_2C_p(l)(T_3 - T_2)$ der $T_3 - T_2 = 70^\circ\text{C}$.
4. De to strømmene (som begge er vann ved 85°C) blandes for å danne utstrømmen, $\Delta_4H = 0$.

Energibalansen $H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}} = \sum_i \Delta_iH = 0$ gir da

$$m_1(-2257) + m_1 1.87 \cdot (-15) + 3 \cdot 4.18 \cdot 70 = 0 \quad [\text{kJ}]$$

og vi finner $m_1 = 0.384$ kg/s.

Øving 5.7 Løs eksempel 5.7 ved å bruke metode 1 for energibalansen. Velg referansetilstanden som væske ved $T_{\text{ref}} = 15^\circ\text{C}$ (hvis du velger $T_{\text{ref}} = 85^\circ\text{C}$ blir beregningene nesten identiske med det som er gitt i eksempel 5.7).

5.7.3 Isentalpisk trykkavlastning over ventil (“strupeventil”)

Ved adiabatisk ($Q = 0$) trykkavlastning (“strupning”) av en kontinuerlig strøm over en ventil tas det ikke ut noe akselarbeide så entalpien er konstant (under forutsetning av at kinetisk energi kan neglisjeres). dvs. $H_{\text{ut}} = H_{\text{inn}}$. Her er det kun snakk om én strøm og for å vise dette klarere erstatter vi “inn” med “1” og tilsvarende “ut” med “2”. Energibalansen skrives da

$$H_2 = H_1 \quad (5.18)$$

dvs. vi har en *isentalpisk prosess* der strømmens entalpi er uendret. Dette er meget viktig og brukes svært mye!

Eksempel 5.8 Avspenning av ideell gass over en ventil. *En gassstrøm ved 10 bar og 323 K avspennes over en ventil til 2 bar. Hva er gass-temperaturen etter ventilen hvis man antar ideell gass?*

Vi antar at prosessen er adiabatisk ($Q = 0$) og at intet akselarbeide utvinnes ($W_s = 0$). Energibalansen er $H_1 = H_2$ og siden $n_1 = n_2$ [mol/s] (materialbalansen) fås at den molare entalpien er konstant, $H_{m,1} = H_{m,2}$ [J/mol]. For en ideell gass med konstant sammensetning er den molare entalpien kun en funksjon av temperaturen og det følger at

$$T_1 = T_2$$

dvs. temperaturen er uendret (!).

Reelle gasser og Joule-Thompson effekten

Også for en reell gass er prosessen isentalpisk, $H_1 = H_2$, men her fås vanligvis en viss avkjøling fordi det kreves energi til å trekke gassmolekylene fra hverandre – dette er det såkalte Joule-Thompson-effekten. Vi definerer **Joule-Thompson-koeffisienten** som

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (5.19)$$

Vi har at $\mu = 0$ for ideelle gasser; se (2.38).

I praktiske beregninger bruker vi ikke μ , men beregner istedet entalpien direkte fra tilstandsligningen (ved numeriske beregninger med datamakskin) eller vi leser av entalpien fra tilstandsdiagrammer, f.eks. trykk-entalpi diagram (for håndberegninger).

Eksempel 5.9 Avspenning av ikke-ideell gass over ventil. *Vi skal se på samme eksempel igjen med ammoniakk som medium ($p - H$ diagrammet*

for ammoniakk er gitt i vedlegg). Fra diagrammet avleser vi at entalpien ved 323K (30°C) og 10 bar er $H_1 = 1400 \text{ kJ/kg}$ (i forhold til en referansetilstand som mettet væske ved 0°C der man har valgt $H^\ominus = 100 \text{ kJ/kg}$; men dette har egentlig ingen betydning for beregningene). Entalpien er konstant under prosessen der trykket reduseres til 2 bar, og av diagrammet avleser vi at temperaturen faller til ca. $T_2 = 7^\circ\text{C}$, dvs. et temperaturfall på hele 43°C, så ammoniakk oppfører seg ikke som en ideell gass i dette området. Av dette kan vi også beregne den midlere Joule-Thomposon-koeffisienten; vi finner $\mu = \Delta T / \Delta p = -43\text{K} / -8\text{bar} = 5.4 \text{ K/bar}$.

Joule-Thompson effekten utnyttes industrielt i enkelte kjøleprosesser, men det finnes mer effektive måter; f.eks. i et kjøleskap med er det fordampningen av ammoniakk som brukes som “kilde” til kulden.

Merk at vi normalt vil neglisjere trykkets innvirkning på entalpien, dvs. vi antar $\mu = 0$. Av diagrammet for ammoniakk ser vi at denne antagelsen er holdbar (dvs. temperaturlinjene er vertikale uten krumning) ved lave trykk (under ca. 1 bar) og ved høye temperaturer.

5.8 Varmeveksler

Med varmeveksling tenker vi vanligvis på en prosess der formålet er å overføre varme Q til eller fra en prosesstrøm. I industriell skala skjer dette vanligvis i en **varmeveksler** der varme overføres fra varm side (strøm) til kald side (strøm) gjennom varmevekslerens vegg.

Varmevekslere er svært mye benyttet i prosessindustrien, f.eks. til å

- varme opp eller fordampe eller smelte en strøm
- avkjøle eller kondensere eller fryse en strøm
- gjenvinne energi ved å koble sammen et oppvarmings- og kjølebehov

Varmevekslere er også kjent fra dagliglivet:

- En radiator i en bil eller i et hus der varme avgis fra det varme vannet til luften (gass-væske varmeveksler)
- Kjøleribbene på kjøleskap der varme “tas” fra kjøleskapet og avgis til omgivelsene (gass-væske varmevekslere).
- I en del bolighus er det plassert en varmeveksler på loftet som bruker utgående luft til å forvarme inngående luft (gass-gass varmeveksler).

Et eksempel fra naturen på en varmeveksler er øret til elefant som den bruker til avkjøling (gass-væske varmeveksler) (mennesket bruker stort sett fordampning til avkjøling, men dette er ikke varmevekslingsprosess fordi det også skjer en utveksling av masse).

I varmevekslere ønsker man et stort kontaktareal for å få god varmeoverføring; spesielt gjelder dette gass-gass varmevekslere fordi varmegjennomgangskoeffisienten til gass vanligvis er lite.

Beregning varmeveksler

Anta at vi på varme side har en strøm m_h [kg/s] som avkjøles fra $T_{h,inn}$ til $T_{h,ut}$, mens vi på kald side har en strøm m_c [kg/s] som oppvarmes fra $T_{c,inn}$ til $T_{c,ut}$. Energibalansen $H_{ut} - H_{inn} = Q$ gir for kald side

$$m_c (H_c(T_{c,ut}) - H_c(T_{c,inn})) = Q \quad (5.20)$$

der $Q > 0$ er varme tilført (fra varm side). For tilfellet med konstant varmekapasitet på kald side fås

$$m_c c_{p,c} (T_{c,ut} - T_{c,inn}) = Q$$

Tilsvarende blir energibalansen for varm side

$$m_h (H_h(T_{h,ut}) - H_h(T_{h,inn})) = -Q \quad (5.21)$$

der Q er den samme som i (5.20), men fortegnet er motsatt siden varmen fjernes fra den varme strømmen. For tilfellet med konstant varmekapasitet på varm side fås

$$m_h c_{p,h} (T_{h,ut} - T_{h,inn}) = -Q$$

Varmeoverføringen beskrives vanligvis ved ligningen

$$Q = U A (T_h - T_c) \quad (5.22)$$

hvor T_h er temperaturen på varm side, T_c er temperaturen på kald side, A [m²] er arealet av varmeoverføringsflaten og U [W/m², K] er det totale varmegjennomgangsskoeffisienten. (5.22) gjelder når temperaturene er konstante. I det generelle tilfellet vil temperaturdifferensen $T_h - T_c$ variere med posisjonen, og for en varmeveksler med konstante varmekapasiteter har vi (for utledning se kap. 10.2)

$$Q = U A \Delta T_{lm} F \quad (5.23)$$

der ΔT_{lm} er den logaritmiske midlere temperaturdifferensen. Faktoren $F \leq 1$ korrigerer for avvik fra ideell motstrøm ($F = 1$ for ideell motstrøm) og kan finnes av diagrammer (maskiningeniørene er ivrige på slike, men vi setter oftest $F = 1$).

Den logaritmiske midlere temperaturdifferensen er definert ved

$$\Delta T_{lm} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln(\Delta T_1 / \Delta T_2)} \quad (5.24)$$

der ΔT_1 og ΔT_2 temperaturdifferansene mellom varm og kald side ved de to endene av varmeveksleren. For **ideell motstrøm** har vi

$$\Delta T_1 = T_{h,\text{inn}} - T_{c,\text{ut}}, \quad \Delta T_2 = T_{h,\text{ut}} - T_{c,\text{inn}} \quad (5.25)$$

Kommentarer.

1. Uttrykket for ΔT_{lm} er utledet under antagelsen om konstante varmekapiteter, men det gjelder også dersom det er konstant temperatur på en av sidene som ved koking og kondensasjon.
2. For $1/1.4 < \Delta T_1/\Delta T_2 < 1.4$ er feilen mindre enn 1% om man erstatter den logaritmiske temperaturforskjellen med den aritmetisk midlere differensen

$$\Delta T_m = \frac{\Delta T_1 + \Delta T_2}{2}$$

Dette kan være hensiktsmessig ved numeriske beregninger.

3. (5.23) med $F = 1$ er utledet for ideell motstrøm, men det kan også vises at ligningen kan anvendes for **ideell medstrøm** der

$$\Delta T_1 = T_{h,\text{inn}} - T_{c,\text{inn}}, \quad \Delta T_2 = T_{h,\text{ut}} - T_{c,\text{ut}} \quad (5.26)$$

Men motstrøm er mest vanlig fordi det gir størst midlere temperaturforskjell ΔT_{lm} ; se også øving 5.9 side 103.

4. Arealet på industrielle varmevekslere er typisk fra 10 til 3000 m² (man deler dem opp hvis de blir for store). Typiske varmemengder (Q) er fra 100 kW til 100000 kW = 100 MW.
5. Typisk er den totale varmegjennomgangskoeffisienten U i størrelsesorden fra 50 og opp til 2000 W/m² K. De laveste verdiene er for gass-gass varmevekslere med lave trykk og de høyeste verdiene er for kondenserende damp/kokende væske (som vi f.eks. kan ha i en koker der kondenserende damp er varmekilden). En væske/væske varmeveksler har typisk en verdi rundt 600 W/m² K. Til sammenligning kan vi for en høy kvalitets dobbel glassrute med kun naturlig konveksjon (lite vind) ha U mindre enn 1 W/m² K.
6. Vi kan tolke $1/U$ som en total “motstand” mot varmeoverføringen. Denne beregnes vanligvis ved å legge sammen “motstandene” mot varmeoverføringen på kald side ($1/h_c$), på varm side ($1/h_h$) og gjennom veggen (d/k), dvs.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_c} + \frac{1}{h_h} + \frac{d}{k} \quad [\text{m}^2\text{K/W}] \quad (5.27)$$

der h_c [W/m² K] er varmeovergangskoeffisienten på kald side, h_h på varm side, k [W/m K] er termisk konduktivitet og d [m] er veggtykkelsen.

Merk at h har med varmeovergangen mellom massestrøm og vegg på kun en side av varmeveksleren, mens U har med varmegjennomgangen fra en side til den andre (på engelsk kalles h *heat transfer coefficient* og U *overall heat transfer coefficient*).

7. Den mest vanlige typen varmeveksleren i industrien er en skall- og rørvarmeveksler (*shell & tube*). Varmeoverføringen er vanligvis best på innsiden av rørene; vi har derfor vanligvis gassen på rørsiden i en gass-væske varmeveksler. Det hender ofte at man av mekaniske grunner lar rørene gjøre en sving og komme ut på opprinnelig side slik at man får en mellomting mellom med- og motstrøm. Hvis man da beregner temperaturdifferensen med formlene for ideell motstrøm i (5.25) må man korrigere med en faktor $F < 1$ (som man kan finne data for i håndbøker).

Eksempel 5.10 *Luft med temperatur konstant temperatur -2°C varmeveksles med (annen) luft med konstant temperatur 23°C . Varmegjennomgangskoeffisienten er $3\text{ W/m}^2\text{K}$ og arealet av varmeveksleren (som her kan være en glassrute) er 4 m^2 . Beregn overført varmemengde (varmetapet).*

Løsning. Siden temperaturen på begge sider er konstant kan varmeoverføringen beregnes fra (5.22). Vi får

$$Q = UA(T_h - T_c) = 3\text{ W/m}^2\text{K} \cdot 4\text{ m}^2 \cdot 25\text{ K} = 300\text{ W}$$

Eksempel 5.11 **Varmeveksler for avkjøling av syntesegass.** *En strøm på 8500 kmol/h (100000 kg/h) varm syntesegass med temperatur 870°C skal avkjøles til 360°C ved oppkoking av vann ved 308°C (trykket på vannsiden er 99 bar , dvs. vi genererer det som ofte kalles høytrykksdamp). Varmegjennomgangskoeffisienten er $300\text{ W/m}^2\text{K}$. du kan regne en midlere varmekapasitet på gasssiden til $C_p = 36\text{ J/mol}\cdot\text{K}$ og fordampingsvarmen av vann ved 99 bar er 1350 kJ/kg . Beregn arealet av en ideell motstrøms varmeveksler og beregn produsert dampmengde.*

Løsning. Temperaturdifferansen ved de to endene av varmeveksleren er

$$\Delta T_1 = 870 - 308 = 562; \quad \Delta T_2 = 360 - 308 = 52\text{ [K]}$$

og den logaritmisk midlere temperaturforskjellen er

$$\Delta T_{\text{lm}} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln(\Delta T_1/\Delta T_2)} = 214\text{ [K]}$$

(som er betydelig mindre enn den aritmetiske differensen på 307 K fordi temperaturen på varm side "flater ut" mot utløpet av varmeveksleren). En energibalanse på varm side gir

$$Q = n_h C_{p,h} (T_{h,\text{ut}} - T_{h,\text{inn}}) = (8500/3.6) \cdot 36 \cdot (870 - 360) = 43.4 \cdot \underbrace{10^6\text{ J/s}}_{\text{MW}}$$

(her er 3.6 omregningsfaktoren fra kmol/h til mol/s) og varmevekslerens areal blir

$$A = \frac{Q}{U \Delta T_{\text{lm}}} = \frac{43.4 \cdot 10^6}{300 \cdot 214} = 676 \text{ [m}^2\text{]}$$

En energibalanse for vannsiden der det skjer en fordampning gir

$$H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}} = m \cdot \Delta_{\text{vap}} H = Q \quad \Rightarrow \quad m = \frac{Q}{\Delta_{\text{vap}} H} = \frac{43.4 \cdot 10^6}{1350 \cdot 10^3} = 32.1 \text{ kg/s}$$

dvs. mengden høytrykksdamp er $w = 115.7 \text{ t/h}$.

Her er noen øvingsoppgaver.

Øving 5.8 En gass-strøm på 700 mol/s og $C_p = 40 \text{ J/mol K}$ avkjøles fra 400° C til 210° C i en varmeveksler ved å varme opp vann fra 100° C til 350° C

(a) Formuler en total energibalanse [J/s] og beregn mengde vann når spesifikk varmekapasitet for vann er 4.18 kJ/kg K. (Løsning: 5.1 kg/s)

(b) Beregn UA for varmeveksleren når det antas ideell motstrøm. (Løsning: $\Delta T_{\text{lm}} = (110 - 50)/\ln(110/50) = 76.1 \text{ K}$; $UA = 69910 \text{ W/K}$)

(c) Mengden vann øker slik at gassens utløpstemperatur faller fra 210° C til 180° C. Beregn utløpstemperaturen for vann og mengde vann (du kan anta at innløpstemperaturene er uendret, gassmengden er uendret og at UA er konstant). (Løsning: 304° C ; 7.22 kg/s)

Øving 5.9 Sammenligning av medstrøm og motstrøm. En væskestrøm med temperatur 37.5° C skal kjøles til 20° C i en varmeveksler med kjøleeffekten er 73.3 kW. Det skal brukes kjølevann med spesifikk varmekapasitet 4.18 kJ/kg K der temperaturen går fra 12° C (inn) til 17.5° C (ut). Varmegjennomskoeffisienten er $U = 200 \text{ W/m}^2 \text{ K}$. Beregn mengde kjølevann og arealet av varmeveksleren for henholdsvis motstrøms og medstrøms varmeveksling. (Løsning: 3.19 kg/s kjølevann. Motstrøm: $\Delta T_{\text{lm}} = 13.1 \text{ K}$ og $A = 28 \text{ m}^2$. Medstrøm: $\Delta T_{\text{lm}} = 9.9 \text{ K}$ og $A = 37 \text{ m}^2$.)

5.9 Energibalansen med reaksjon

Vi har i kap. 4 behandlet massebalansen for systemer med kjemisk reaksjon. Vi fant at reaksjonsomfanget ξ [mol; mol/s] for hver uavhengige reaksjon er en hensiktsmessig måte å beskrive reaksjonsforløpet på og i komponentmassebalansen inngår det et "ekstra ledd" $\nu_i \xi$ for hver komponent i som deltar i reaksjonen. "Ekstra-leddet" skyldes at komponentmasse ikke er en konserverte størrelse når det skjer kjemisk reaksjon.

På den annen side er energien en konserverert størrelse, og den kjemiske energien er inkludert i den indre energien U . Det er derfor ikke nødvendig med noe “ekstra ledd” i energibalansen for tilfeller med kjemisk reaksjon. Men man må selvsagt ta hensyn til at det skjer en kjemisk reaksjon når man evaluerer energiene. Som nevnt tidligere er to metoder:

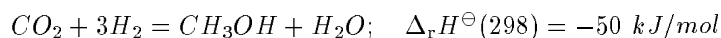
Bruk av “absolutte” entalpier (Metode 1). Man velger en felles referansetilstand (f.eks. elementene ved 298K og 1 bar) for alle strømmene. Reaksjonsvarmen vil da inngå indirekte implisitt via dannelsesvarmene for komponentene.

Direkte evaluering av entalpidifferanser (Metode 2). Man betrakter her en tenkt prosess som tar oss fra inn- til utstrømmer, og de kjemiske reaksjonene vil her inngå eksplisitt som delprosesser.

Vi vil here illustrere bruk av energibalansen, og kombinasjonen med massebalansen, på noen eksempler.

Eksempel 5.12 Energibalanse for metanolreaktor.

Dette er en fortsettelse av eksempel 4.3 på side 76. Metanol kan dannes fra CO og CO₂ ved to eksoterme reaksjoner,



Reaksjonene foregår som antydnet i figuren i en quench-reaktor der kald fødegass injiseres langs reaktoren for å kjøle den eksoterme reaksjonen (dette er ulikt Statoil's metanolreaktor på Tjeldbergodden der kjølingen skjer ved varmeveksling langs reaktoren). Føden til reaktoren består mer presist av en fraksjon f som er ved 100°C (strøm 2) og en fraksjon $(1 - f)$ som forvarmes til 210°C (strøm 1). Oppgaven er å bestemme verdien av f når det er gitt at utløpstemperaturen fra reaktoren skal være 270°C (strøm 3).

Data for sammensetningen av totalføden (strøm 1+2) og produktet (strøm 3) er gitt i Tabell 5.1.

Midlere varmekapasitet $\bar{C}_{p,j}$ for strømmene $j = 1, 2$ og 3 i temperaturområdet fra 25°C til strømmens aktuelle temperatur T_j (210°C, 100°C og 270°C)

$$\bar{C}_{p,m,1} = 32.2; \quad \bar{C}_{p,m,2} = 30.6; \quad \bar{C}_{p,3} = 38.0 \quad [\text{J/mol K}]$$

(Disse er beregnet som gitt i (2.32) fra data for sammensetning, temperatur og $C_p(T)$ -data for komponentene). Vi antar ideell gass og neglisjert trykkets innflytelse på entalpien.

Løsning. Med 100 mol totalføde (basis) har vi

$$n_1 = 100(1 - f); \quad n_2 = 100f; \quad n_3 = 91.46 \quad [\text{mol}] \quad (5.28)$$

Figure 5.1: Metanolreaktor med quenching

Komponent i	Strøm 1+2 [mol]	Strøm 3 [mol]	$\Delta_f H^\ominus(i, 298)$ [kJ/mol]
CO	3.8	0.9	-111
CO ₂	2.0	0.63	-393
H ₂	76.4	66.49	0
CH ₃ OH	0.3	4.57	-201
H ₂ O	0.2	1.57	-242
CH ₄	16.8	16.8	-75
N ₂	0.5	0.5	0
n_{tot}	100	91.46	

$\Delta_f H^\ominus(i, 298)$ er for dannelse av komponenten som ideell gass

Table 5.1: Data for metanolreaktor

og oppgaven er å bestemme f . For å gjøre dette setter vi opp energibalansen over reaktoren som siden prosessen er adiabatisk blir $H_{\text{ut}} = H_{\text{inn}}$, dvs.

$$H_3 = H_1 + H_2 \quad [J]$$

eller

$$n_3 H_{m,3} = n_1 H_{m,1} + n_2 H_{m,2} \quad [J] \quad (5.29)$$

der $H_{m,j}$ er den molare entalpian for strøm j .

Absolutte entalpier (metode 1). Alt foregår i gassfase slik at den "absolutte" entalpian for hver strøm j med elementene som referanse kan skrives

$$H_{m,j} = \Delta_f H_j^\ominus(298) + \bar{C}_{p,m,j}(T_j - 298.15) \quad [J/mol]$$

Med de gitte varmekapasiteter blir bidraget fra termisk energi, $\bar{C}_{p,m,j}(T_j - 298.15)$, lik 5.96, 2.30 og 9.32 [kJ/mol] (for strøm 1, 2 og 3). Fra dataene gitt over finner vi dannelsesvarmen for fødestrømmene (strøm 1 og 2):

$$\begin{aligned} \Delta_f H_1^\ominus = \sum x_i \Delta_f H_i^\ominus &= 0.038 \cdot (-111) + 0.02 \cdot (-393) + 0.764 \cdot 0 + 0.003 \cdot (-201) \\ &+ 0.002 \cdot (-242) + 0.168 \cdot (-75) + 0.005 \cdot 0 = -25.76 \quad [kJ/mol] \end{aligned}$$

og tilsvarende fås for produktstrømmen (strøm 3):

$$\Delta_f H_3^\ominus = -31.77 \quad [kJ/mol]$$

Dette gir følgende "absolutte" entalpi i de tre strømmene med elementene ved 298 K som referanse

$$H_{m,1} = -25.76 + 5.96 = -19.80 \quad [kJ/mol]$$

$$H_{m,2} = -25.76 + 2.30 = -23.46 \quad [kJ/mol]$$

$$H_{m,3} = -31.77 + 9.32 = -22.45 \quad [kJ/mol]$$

Dette sammen med (5.28) innsatt i energibalansen (5.29) gir da

$$f = 0.20 \quad (5.30)$$

dvs. 20% av føden må tilføres som kald quench-gass.

Evaluerings av differanser (metode 2). Vi løser her samme eksempel ved å direkte evaluere entalpiddifferansene. For å gå fra innstrømmene til utstrømmen tenker vi oss følgende delprosesser

1. Varme opp strøm 1 fra T_1 til 298 K (jada – det er egentlig avkjøling men det kommer frem ved at $\Delta_1 H$ er negativ), $\Delta_1 H = n_1 \bar{C}_{p,m,1}(T_1 - 298.15) = 100(1 - f) \cdot (-5.96) \text{ J}$.

2. Varme opp strøm 2 fra T_2 til 298 K, $\Delta_2 H = n_2 \bar{C}_{p,m,2}(T_2 - 298.15) = 100f \cdot (-2.30)$ J.
3. Blande de to strømmene ved 298 K (neglisjerer blandingsvarme) og reagere slik at vi danner utstrømmen ved 298 K. Det er to reaksjoner og vi får

$$\Delta_3 H = \xi_1 \Delta_r H_1^\ominus(298) + \xi_2 \Delta_r H_2^\ominus(298)$$

Fra eksempel 4.3 (side 76) er reaksjonsomfangene $\xi_1 = 2.9$ og $\xi_2 = 1.37$ [mol]. De to reaksjonsvarmene kan utledes fra dataene for dannelsesvarmen $\Delta_f H^\ominus(i, 298)$ gitt i tabellen. For den første reaksjonen fås

$$\Delta_r H_1^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\ominus(i) = (-1) \cdot (-111) + (-2) \cdot 0 + (+1) \cdot (-201) = -90 \text{ [kJ/mol]}$$

og tilsvarende $\Delta_r H_2^\ominus = -50$ kJ/mol. Dette gir $\Delta_3 H = 2.9 \cdot (-90) + 1.37 \cdot (-50) = -329.5$ J.

4. Varme opp strøm 3 fra 298 K til T_3 , $\Delta_4 H = n_3 \bar{C}_{p,m,3}(T_3 - 298.15) = 91.46 \cdot 9.32 = 852.4$ kJ.

Energibalansen

$$H_{ut} - H_{inn} = \Delta_1 H + \Delta_2 H + \Delta_3 H + \Delta_4 H = 0$$

gir da

$$100(1 - f) \cdot (-5.96) + 100f \cdot (-2.30) - 329.5 + 852.4 = 0 \quad [\text{J}]$$

og vi finner $f = 0.2$ som tidligere.

Her følger noen øvingsoppgaver.

Øving 5.10 Brennkammer. Se øving 3, oppgave 3 der det skjer en kontinuerlig forbrenning av H_2 i et brennkammer. Løs oppgaven med bruk av en eller begge av metodene som er gitt over. (Løsningsforslaget bruker metode 2, men forsøk å sette opp løsningen noe mer systematisk enn gitt i løsningsforslaget).

Øving 5.11 Brennkammer. I et brennkammer skjer følgende forbrenning av hydrogen: $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$. 100 mol/s hydrogen og støkiometrisk mengde luft (med 21% O_2 og 79% N_2) tilføres reaktoren ved 25°C. 99% av "utviklet varme" (definert som reaksjonsentalpien ved temperaturen T) fjernes fra forbrenningskammeret ved kjøling. Hva blir temperaturen T i brennkammeret og varmen fjernet når det antas stasjonære forhold. Data for komponentene kan du finne f.eks. fra SI Chemical data. (Løsning: 327 K (dvs. vann foreligger som væske); 28.1 MW).

5.10 Energibalanse med kinetisk og potensiell energi

Vi har hittil ikke tatt med leddene for kinetisk og potensiell energi i energibalansen fordi de vanligvis er neglisjerbare i forhold til endringer i indre (termisk) energi.

For en masse m [kg] er den potensielle energien

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

der z [m] høyde i forhold til valgt referanseplan og g [m/s²] er tyngdens akselerasjon. For en masse m er den kinetiske energien

$$E_K = m\alpha \frac{v^2}{2} \quad [J]$$

der v middelhastigheten er definert ved

$$v = \frac{\dot{V}}{A} \quad [m/s]$$

der $\dot{V}$ [m³/s] er volumstrømmen og A [m²] er tverrsnittet (f.eks. tversvittet av et rør). Faktoren α korrigerer for at hastigheten ikke er lik over hele tverrsnittet. For turbulent strøming (det mest vanlige) er hastighetsprofilen flatt og $\alpha = 1$, mens for laminær strøming i rør er $\alpha = 2$ (dette behandles i mer detalj i fluidmekanikken).

Med potensiell og kinetisk energi inkludert blir den **stasjonære energibalansen** (5.12) for å prosessere en masse m [kg] hvis vi har kun én innstrøm og én utstrøm (det er trivielt å utvide til tilfellet med flere strømmer):

$$\boxed{H_2 + m\alpha_2 \frac{v_2^2}{2} + mgz_2 = H_1 + m\alpha_1 \frac{v_1^2}{2} + mgz_1 + Q + W_s} \quad [J] \quad (5.31)$$

(Her kan vi også ha andre enheter; f.eks. massebasis [J/kg] der $m = 1$ kg; eller pr.tidsenhet [J/s] der m representerer massestrøm [kg/s].) Vi har her erstattet “ut” med “2” og “inn” med “1” for å forenkle notasjonen og angi at vi her kun har en strøm inn og ut².

Middelhastigheten ved innløp og utløp er

$$v_1 = \frac{\dot{V}_1}{A_1} = \frac{\dot{m}\rho_1}{A_1}; \quad v_2 = \frac{\dot{V}_2}{A_2} = \frac{\dot{m}\rho_2}{A_2} \quad [m/s] \quad (5.32)$$

² Når vi i denne boka bruker notasjonen H_{inn} så inkluderer det entalpien i alle innstrømmene (og tilsvarende for H_{ut} , mens når vi bruker tall som sunskript, f.eks. H_1 , så refererer dette til en strøm, dvs. hvis vi har flere innstrømmer så kan vi skrive $H_{\text{inn}} = \sum_i H_i$.

hvor vi har benyttet at fra **massebalansen** er $\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}$ [kg/s]. For et inkompressibelt fluid (de fleste væsker) er ρ konstant og massebalansen gir

$$v_1 A_1 = v_2 A_2 \quad [m^3/s] \quad (5.33)$$

Vi ser av denne ligningen at hastigheten vil være entydig bestemt av tverrsnittet.

I forhold til endringer i indre energi (f.eks. termisk energi) er vanligvis endringene i potensiell og kinetisk energi neglisjerbare. Dette ble illustrert tidligere med fossefall-eksemplet på side 86.

Men hvis hastigheten blir meget stor (over 100 m/s) så kan bidraget fra kinetisk energi bli merkbart. Dette er illustrert i det neste eksemplet hvor man får ising på en ventil som lekker pga. omdanning av indre energi til kinetisk energi.

Eksempel 5.13 Ventil som lekker. *Ofte kan man oppdage at en ventil lekker fordi det dannes is på ventilen – også i tilfeller hvor gasstemperaturen inni røret er over 0°C . Dette skyldes at temperaturen i lekkasjepunktet blir lav fordi gasshastigheten der kan bli meget stor.*

Vi ser på et tilfelle der temperaturen er 300 K og trykket er 3 bar på innsiden av røret og man kan neglisjere gasshastigheten der. Vi bruker tall for luft som ideell gass og antar konstant $c_p = 1$ kJ/kg, K og $\gamma = 1.4$. Vi skal se på tre tilfeller der hastigheten på gassen som strømmer ut av lekkasjepunktet er 100 m/s, 200 m/s og 300 m/s.

(a) Beregn ΔT for de tre tilfellene.

(b) Beregn trykkfallet, dvs. finn p_2/p_1 , når prosessen antas tapsfri (reversibel). (Proessen etterpå der gassen bremses opp når den kommer ut i den stillestående luften i omgivelsene, er naturligvis irreversibel, men den betraktes ikke her).

Løsning. (a) Energibalansen gir (her på massebasis)

$$h_2 + \alpha_2 \frac{v_2^2}{2} + gz_2 = h_1 + \alpha_1 \frac{v_1^2}{2} + gz_1 + w_s + q \quad [J/kg]$$

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

$$h_2 + \alpha_2 \frac{v_2^2}{2} = h_1 + \alpha_1 \frac{v_1^2}{2} \quad [J/kg]$$

I vårt tilfelle kan vi sette $v_1 \approx 0$ og vi antar turbulent strømming i lekkasjepunktet slik at $\alpha_2 = 1$. Med antagelse om konstant varmekapasitet er videre $h_2 - h_1 = c_p(T_2 - T_1)$. Energibalansen gir da

$$\Delta T = T_2 - T_1 = -\frac{v_2^2}{2c_p}$$

For $v_2 = 100 \text{ m/s}$ fås da

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

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

$v_2 \text{ [m/s]}$	$\Delta T \text{ [K]}$	p_2/p_1
100	-5	0.94
200	-20	0.78
300	-45	0.57

(b) Ved en friksjonsfri (reversibel) adiabatisk ekspansjon har vi fra (2.24) følgende sammenheng mellom trykk og temperatur

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

og med $T_1 = 300 \text{ K}$ og $\gamma = 1.4$ blir p_2/p_1 som gitt i tabellen.

Kommentarer

1. Utledningen over er gjort for reversibel (tapsfri) adiabatisk strømning. Men siden $\Delta S \triangleq Q^{\text{rev}}/T$ og $Q^{\text{rev}} = 0$ følger det at $\Delta S = 0$, dvs. strømningen er **isentropisk**.
2. Antagelsen om isentropisk (reversibel adiabatisk) strømning er strengt tatt kun korrekt hvis lekkasjepunktet er utformet som en dyse uten skarpe kanter som gir friksjonstap.
3. Ovenstående beregninger er gjort for ideell gass. For en **reell gass** kan man innføre antagelsen om isentropisk strømning og energibalansen gir at hastigheten er $v = \sqrt{2(h_1 - h_2)_S}$ der h_1 er spesifikk entalpi [$\text{J/kg} = \text{m}^2/\text{s}^2$] før innløpet og h_2 er spesifikk entalpi etter en isentropisk prosess (S konstant) ned til trykket p_2 . $h_2 - h_1$ kan leses av termodynamiske diagrammer eller beregnes med datamaskin.
4. Vi merker oss at trykket i lekkasjepunktet (p_2) er lavere enn trykket p_1 på innsiden av røret (som jo er rimelig siden gass normalt strømmer fra høyt lavt trykk). Men det er begrenset hvor mye det kan falle fordi gassens hastigheten i lekkasjepunktet ("dysen") ikke kan overstige lydhastigheten (det eneste unntaket er for en spesielt utformet "utvidet dyse" (Laval dyse)). Med lydhastigheten som begrensning kan det vises at ³

³ Vi kan utlede uttrykket for Ψ i (5.35) ved å bruke at lydhastigheten er lik

$$\sqrt{\gamma \frac{R}{M} T} = \sqrt{c_p(\gamma - 1)T}$$

$$p_2 \geq \Psi p_1 \quad (5.34)$$

der Ψ er det kritiske trykkforhold

$$\Psi = \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (5.35)$$

(Med $\gamma = 1.4$ fås $\Psi = 0.53$). Dette betyr at hvis omgivelsestrykket (der lekkasjen kommer ut) er p_0 (f.eks. 1 bar vårt tilfelle) og p_1 overstiger p_0/Ψ (dvs. i vårt tilfelle hvis p_1 overstiger $1 \text{ bar}/0.53 = 1.88 \text{ bar}$; noe den gjør siden $p_1 = 3 \text{ bar}$) så vil trykket i trangeste tverrsnitt i lekkasjepunktet ("dysen") være lik $p_2 = \Psi p_1$ (dvs. $p_2 = 0.53 \cdot 3 \text{ bar} = 1.59 \text{ bar}$ i vårt tilfelle) og hastigheten her vil være lik lydhastigheten.

Mer detaljer om dette hører til gassdynamikkdelen av fluidmekanikk.

Som konklusjon på vårt eksempel ser vi at det er sannsynlig at hastigheten i utløpet er nær lydhastigheten (som ligger noe over 300 m/s), og at et temperaturfall på ca. 50 K gjør at ising er meget sannsynlig.

og kombinere dette med energibalansen og uttrykket for p_2/p_1 . Vi kan videre vise at i vårt eksempel blir temperaturfallet 50 K hvis det antas at vi har lydhastigheten i lekkasjepunktet ("dysen").

5.11 Oppsummering energibalansen

Vi ser her igjen på det mest vanlige tilfellet der bidrag fra kinetisk og potensiell energi kan neglisjeres.

1. For et **lukket system** gjelder følgende energibalanse (termodynamikkens 1. lov)

$$\Delta_t U = Q + W \quad (5.36)$$

og hvis vi antar konstant trykk og reversibelt pV -arbeide fås, se (2.14),

$$\text{Lukket system med konstant trykk : } \Delta_t H = Q + W_s \quad (5.37)$$

der $\Delta_t H = H_f - H_i = H(t_f) - H(t_i)$ er endringen i systemets entalpi fra tilstand i til tilstand f .

2. La oss nå se på energibalansen til et helt annet system, nemlig for en **stasjonær kontinuerlig prosess**. Da gjelder

$$\text{Åpent system : } \Delta_{io} H = Q + W_s \quad (5.38)$$

Tilsynelatende er denne meget lik (5.37), men merk at $\Delta_{io} H$ her er differansen i entalpi mellom ut-strømmer og inn-strømmer, dvs. $\Delta_{io} H \triangleq H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}}$ (mens energien innen systemet er konstant for en stasjonær prosess). Her er igjen W_s "shaft work" dvs. tilført mekanisk arbeide, f.eks. fra en roterende maskin. Merk at (5.38) gjelder selv om inn- og utstrømmene har ulikt trykk.

Likheten mellom (5.37) og (5.38) har gjennom årene gjort mang en student (meg inkludert) forvirret; spesielt siden man vanligvis bruker ΔH for begge tilfellene. Konklusjon: Vær sikker på at du forstår forskjellen mellom (5.37) og (5.38).

La oss til slutt legge til at hvis andre energiformer, som kinetisk eller potensiell energi, er viktige så kan man alltid legge disse til leddene for U og H .

6

Kompresjon og ekspansjon - akselarbeid W_s

Vi ser her spesielt på kompresjon og ekspansjon av gasser.

6.1 Innledning

Energibalansen for en stasjonær prosess der en strøm tas fra tilstand 1 (inn) til tilstand 2 (ut) kan som vist i (5.11) skrives

$$H_1 - H_2 = Q + W_s \quad (6.1)$$

For å komprimere en gass eller pumpe en væske (øke trykket fra p_1 til $p_2 > p_1$) må vi tilføre mekanisk akselarbeide ($W_s > 0$). Omvendt kan en ved å ekspandere en strøm til et lavere trykk ($p_2 < p_1$) i en turbin ta ut mekanisk akselarbeide ($W_s < 0$).

Vi skal se på enkle uttrykk for å beregne W_s . Vi gjør dette ved å beregne det ideelle arbeidet W_s^{rev} som man ville få i en reversibel (friksjonsfri; tapsfri) maskin, og vi innfører en virkningsgrad η for å få det virkelige arbeidet. Typisk ligger virkningsgraden rundt 0.7.

For å beregne virkningsgraden, sammenhengen mellom trykkstigning og turtall etc., ville vi trenge en langt mer detaljert beskrivelse av innmaten i disse kompliserte maskinene, men dette overlater vi til maskiningeniørene.

6.2 Kompressor

En kompressor er en enhet som øker trykket til en gass-strøm ved å **tilføre** mekanisk arbeide ($W_s > 0$). Flytskjemasymbolet for en kompressor snevrer seg innover for å vise at gassen tar mindre plass når den er komprimert.

Dersom det ideelle reversible kompresjonsarbeidet er W_s^{rev} er det virkelige

arbeidet

$$W_s = \frac{W_s^{\text{rev}}}{\eta} \quad (6.2)$$

der $\eta \leq 1$ er kompressorens virkningsgrad. I en virkelig kompressor går altså en del av arbeidet, $W_s - W_s^{\text{rev}}$, tapt som friksjonsvarme.

Tilsvarende uttrykk gjelder også for en **pumpe** som er en enhet som øker trykket til en væske (men arbeidet er vanligvis mye mindre her fordi væsken har mye større tetthet enn gass).

6.3 Turbin

En turbin er en enhet som tar ut mekanisk arbeide ($W_s < 0$) ved å ekspandere et fluid fra et høyere til et lavere trykk. Flytskjemasymbolet for en turbin øker utover for å vise at gassen tar større plass når den er ekspandert. I det ideelle reversible tilfellet er en turbin det motsatte av en kompressor, dvs. ved å reversere gassstrømmen kan man ta ut et tilsvarende mekanisk arbeide som det man må tilføre ved kompresjon.

Men i praksis har man også her friksjon, og dersom det ideelle ekspansjonsarbeidet er W_s^{rev} så er det virkelige arbeidet man kan ta ut gitt ved

$$W_s = \eta \cdot W_s^{\text{rev}} \quad (6.3)$$

der $\eta \leq 1$ er turbinens virkningsgrad. I en virkelig turbin går altså en del av teoretiske arbeidet, $W_s - W_s^{\text{rev}}$ (som er et positivt tall siden W_s^{rev} er mere negativ), tapt som friksjonvarme.

6.4 Reversibelt akselarbeide

Vi utleder her det ideelle akselarbeidet W_s^{rev} som inngår i forbindelse med trykkendringer for en kontinuerlig prosess (åpent system). Akselarbeidet tilføres eller tas ut ved hjelp av roterende maskineri som f.eks. en stempelpumpe.

Betrakt et fluid (gass eller væske) med trykk p_1 som skal komprimeres eller ekspanderes til et trykk p_2 i en stasjonær åpen prosess. Det ideelle (reversible) akselarbeidet som må tilføres for å oppnå dette er gitt ved

$$\boxed{W_s^{\text{rev}} = \int_{p_1}^{p_2} V dp} \quad [\text{J}; \text{J/mol}; \text{J/kg}; \text{J/s}] \quad (6.4)$$

der V [m^3 ; m^3/mol ; m^3/kg , m^3/s] er volumet av fluidet som komprimeres eller ekspanderes. For væsker bruker vi ofte massebasis og (6.4) kan om ønskelig

skrives

$$w_s^{\text{rev}} = \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{\rho} dp \quad [\text{J/kg}] \quad (6.5)$$

der ρ [kg/m^3] er tettheten og vi har brukt liten bokstav (w) for å vise eksplisitt at det er på massebasis.

Merk at volumet (tettheten) må evalueres ved de aktuelle betingelser, dvs. som funksjon av den aktuelle T og p gjennom prosessen. Denne avhengigheten er spesielt viktig for gasser, mens vi for væsker vanligvis kan anta at tettheten er uavhengig av T og p (inkompressibelt fluid).

Utleddning

For å utlede (6.4) vil vi betrakte en tenkt prosess der vi tar en gitt mengde fluid med trykk p_1 og komprimerer til trykk p_2 ved bruk av en ideell reversibel stempelkompressor ("ideell sykkelpumpe"). Merk at stempelkompressoren (systemet) kommer tilbake til sin opprinnelige tilstand etter hver syklus så selve systemet har ingen volumendringer. Selv om utledningen her er for kompresjon vil vi kunne reversere prosessen og utlede det samme uttrykket for ekspansjon.

Vi vil betrakte en syklus bestående av tre reversible delprosesser

1. Sylindren (sykkelpumpen) fylles ved konstant trykk p_1 (prosessen skjer adiabatisk og volumet øker fra 0 til V_1).
2. Gassen komprimeres fra p_1 til p_2 ved å dytte in stemplet slik at volumet minker fra V_1 til V_2 (det kan her tenkes at man kjøler under kompresjonen; dette tar vi ikke stilling til her – dette vil komme frem i sammenhengen mellom p og V som brukes senere).
3. Sylindren (sykkelpumpen) tømmes for gass ved et konstant trykk p_2 (prosessen skjer adiabatisk og volumet minker fra V_2 til 0).

Hver delprosess skjer reversibelt, dvs. trykk-volum arbeidet i hver delprosessen er gitt ved

$$(-W) = \int p dV \quad [J]$$

der p er det trykket inni sylindren (det negative fortegnet skyldes at $\int p dV$ gir utført arbeide, mens vi definerer W som tilført arbeide). Med denne antagelsen er trykk-volum arbeidet i de tre delprosessene gitt ved

1. Fylling av sylindren (her utføres et arbeide)

$$(-W_1) = \int_0^{V_1} p_1 dV = p_1 V_1 \quad (6.6)$$

2. Kompresjon (her tilføres et arbeide)

$$(-W_2) = \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_2}^{V_1} p dV \quad (6.7)$$

Merk her at $V_1 > V_2$ ved kompresjon.

3. Tømming (her tilføres et arbeide)

$$(-W_3) = \int_{V_2}^0 p_2 dV = -p_2 V_2 \quad (\text{tilført}) \quad (6.8)$$

Her kjenner vi igjen W_1 og W_3 som pV -arbeidet ("fortrengningsenergien") som følger strømmen inn og ut (som vi vanligvis inkluderer i entalpien), mens W_2 er selve kompresjonsarbeidet. Det totale tilførte akselarbeidet (som er et "stempelarbeide" i vår tenkte prosess) er summen av disse tre arbeidene

$$W_s^{\text{rev}} = W_1 + W_2 + W_3 = -p_1 V_1 + \int_{V_2}^{V_1} p dV + p_2 V_2 = \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (6.9)$$

Den siste likheten følger av å betrakte arealene i figuren. Alternativt kan vi kan bruke regelen for delvis integrasjon som gir at $\int d(pv) = p_2 V_2 - p_1 V_1 = \int p dV + \int V dp$. $\square$

Selv om utledningen her er gitt for en spesifikk tenkt prosess, så gjelder samme uttrykket for enhver prosess med reversibelt trykk-volum arbeide. Merk også at utledningen av W_s^{rev} gjelder for et *stasjonært åpent system* (en kontinuerlig prosess) der innstrømmen er i tilstand 1 og utstrømmen er i tilstand 2 (for en endring fra tilstand 1 til tilstand 2 i et *lukket system* er arbeidet gitt ved W_2 i delprosess 2).

6.5 Reversibelt akselarbeide for ideell gass

Vi vil i det følgende utlede arbeidene for 1 mol av en ideell gass. Fra ideell gasslov har vi at $pV = RT$ dvs. V er molvolumet [m^3/mol] (vi kunne ha skrevet V_m for å vise dette klarere). Fra (6.4) har vi

$$W_s^{\text{rev}} = \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad [J/mol] \quad (6.10)$$

For å beregne W_s^{rev} må vi integrere $V dp$, dvs. vi må kjenne sammenhengen mellom V og p under kompresjonen. Vi skal se på tre tilfeller under

Isotermt: $pV = \text{konstant}$.

Adiabatisk og reversibelt: $pV^\gamma = \text{konstant}$.

Polytropisk $pV^n = \text{konstant}$, der $1 \leq n \leq \gamma$.

6.5.1 Isoterm prosess

I dette tilfellet er $T_1 = T_2 = T$. Dette innebærer for kompresjon at vi må kjøle underveis og for ekspansjon at vi må tilføre varme. For en ideell gass er sammenhengen mellom p og v for en isoterm prosess

$$pV = RT = \text{konst} \quad (6.11)$$

dvs. vi får $\int V dp = RT \int \frac{dp}{p} = RT \ln p$ og (6.10) gir

$$\boxed{W_s^{\text{rev}} = RT \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)} \quad [J/mol] \quad (6.12)$$

For en ideell gass er entalpien kun en funksjon av temperaturen, dvs. $H_1 = H_2$ og en energibalansen (6.1) gir at $Q = -W_s$ dvs. at all tilført arbeide W_s fjernes som varme.

6.5.2 Adiabatisk prosess

Under en adiabatisk reversibel tilstandsending av en ideell gass med konstant varmekapasitet kan det utledes at $pV^\gamma = \text{konstant}$ eller ekvivalent (se (2.24)) at

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (6.13)$$

der $\gamma = C_p/C_V$. Fra energibalansen (6.1) har vi da siden varmekapasiteten er konstant at

$$W_s^{\text{rev}} = H_2 - H_1 = C_p(T_2 - T_1)$$

som kombinert med (6.13) gir

$$W_s^{\text{rev}} = C_p T_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad (6.14)$$

hvor en skal merke seg at for ideell gass med konstant varmekapasitet er $C_p = \frac{\gamma}{\gamma-1}R$.

Øving 6.1 Alternativ utledning (øving). Integrer direkte $W_s^{\text{rev}} = \int_{p_1}^{p_2} V dp$ ved å bruke $pV^\gamma = p_1 V_1^\gamma = \text{konstant}$, og vis at verdien av integralet er gitt av (6.14). (Dette er mest en øvelse i integrering; husk at $\int a^n = \frac{1}{n+1}a^{n+1}$).

6.5.3 Polytropisk prosess

Vi har også et tredje tilfelle nemlig en **polytropisk prosess** der det skjer noe avkjøling (kompresjon) eller noe oppvarming (ekspansjon) men ikke tilstrekkelig til å holde temperaturen konstant. Den polytropiske prosessen bergnes som for en adiabatisk, men med en polytrop-eksponent n istedetfor γ . Vi har at $1 \leq n \leq \gamma$ der $n = 1$ gjelder for en isoterm prosess og $n = \gamma$ gjelder for en adiabatisk prosess.

6.5.4 Eksempel

Følgende eksempel illustrerer teorien gitt over.

Eksempel 6.1 Kompresjon av ideell gass. 1700 mol/s av en ideell gass med $\gamma = C_p/C_V = 1.38$ ved $p_1 = 20$ bar og 50°C skal komprimeres til $p_2 = 100$ bar. Beregn det ideelle (reversible) kompresjonsarbeidet for

1. Ett-trinns adiabatisk kompresjon fra 20 til 100 bar.
2. To-trinns adiabatisk kompresjon med mellomtrykk 45 bar uten mellomkjøling. Kompresjonen skjer her først fra 20 bar til 45 bar og deretter fra 45 bar til 100 bar.
3. To-trinns adiabatisk kompresjon med mellomtrykk 45 bar og mellomkjøling ned til 50°C . Kompresjonen skjer her først fra 20 bar til 45 bar, deretter kjøles gassen til 50°C før den komprimeres fra 45 bar til 100 bar.
4. Isoterm kompresjon ved 50°C

I tillegg skal man for tilfelle 1 beregne den virkelige utløpstemperaturen når den adiatiske virkningsgraden er $\eta = 0.72$.

Løsning. Det er gitt at $\gamma = C_p/C_V = 1.38$. Av dette følger at $\frac{\gamma-1}{\gamma} = 0.275$ og at $C_p = R \frac{\gamma}{\gamma-1} = 30.2 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$.

1. **Ett-trinns adiabatisk kompresjon fra 20 til 100 bar.** Temperaturen etter kompresjonen er fra (6.13)

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 5^{0.275} = 1.558 \quad (6.15)$$

dvs. $T_2 = 323 \cdot 1.558 = 503.1 \text{ K}$ (230°C). Det ideelle (reversible) kompresjonsarbeidet er da fra energibalansen (6.1)

$$W_s^{\text{rev}} = nC_p(T_2 - T_1) = 1700 \cdot 30.2(503 - 323) = 9.25 \cdot 10^6 \text{ J/s} = 9.25 \text{ MW}$$

2. **To-trinns adiabatisk kompresjon med mellomtrykk 45 bar uten mellomkjøling.** Kompresjonen skjer her først fra $p_1 = 20$ bar til $p_3 = 45$ bar og deretter fra $p_3 = 45$ bar til $p_2 = 100$ bar. Svaret blir naturligvis det samme som i tilfelle 1 siden i 1. trinn

$$\frac{T_3}{T_1} = \left(\frac{p_3}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

og i 2. trinn

$$\frac{T_2}{T_3} = \left(\frac{p_2}{p_3} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

som når vi multipliserer sammen gir samme slutt-temperatur som i (6.15), og fra energibalansen må arbeidet være det samme.

3. **To-trinns adiabatisk kompresjon med mellomtrykk $p_3 = 45$ bar og mellomkjøling ned til $T_3' = 50^\circ\text{C}$.**
Temperaturen etter 1. trinn blir

$$\frac{T_3}{T_1} = \left(\frac{p'}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 2.25^{0.275} = 1.2498$$

som gir $T_3 = 1.2498 \cdot 323.15 = 403.9 \text{ K}$ (dvs. 130.7° C). Energibalansen gir

$$W_{s1}^{\text{rev}} = nC_p(T_3 - T_1) = 1700 \cdot 30.2 \cdot 80.7 = 4.14 \text{ MW}$$

Etter 2. trinn

$$\frac{T_2}{T_3'} = \left(\frac{p_2}{p_3}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 2.22^{0.275} = 1.2456$$

som gir $T_2 = 402.5 \text{ K}$ (129.4° C) og energibalansen gir og fra energibalansen

$$W_{s2}^{\text{rev}} = nC_p(T_2 - T_3') = 1700 \cdot 30.2 \cdot 79.4 = 4.07 \text{ MW}$$

Det totale arbeidet med mellomkjøling er da $4.14 + 4.07 = 8.21 \text{ MW}$ som er 11% lavere enn for ett-trinns kompresjon.

4. **Isoterm kompresjon ved 50° C .** Det isoterme kompresjonsarbeidet er fra (6.12) gitt ved

$$W_s^{\text{rev}} = nRT_1 \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = 1700 \cdot 8.31 \cdot 323 \cdot \ln 5 = 7.34 \text{ MW}$$

som er 21% lavere enn for ett-trinns adiabatisk kompresjon. Merk at isoterm kompresjon vil tilsvare grenseverdien for adiabatisk kompresjon med uendelig mange trinn hver med mellomkjøling til 50° C .

La oss til slutt beregne den virkelige utløpstemperaturen ved **ett-trinns kompresjon**. Virkningsgraden er $\eta = 0.72$ dvs. det virkelige kompresjonsarbeidet er

$$W_s = \frac{W_s^{\text{rev}}}{\eta} = \frac{9.25}{0.72} = 12.85 \text{ MW}$$

Den virkelige utløpstemperaturen T_2 er da fra $W_s = nC_p(T_2 - T_1)$ lik

$$T_2 = 323 + \frac{12.85 \cdot 10^6}{1700 \cdot 30.2} = 323 + 250.2 = 573.2 \text{ K}$$

dvs. 300° C , mens den for reversibel (tapsfri) kompresjon var 230° C .

Av eksemplet ser vi at det under kompresjon er optimalt å kjøle så mye som mulig for å redusere kompresjonsarbeidet. Vanligvis gjøres dette med kompresjon i flere trinn med **mellomkjøling** mellom hvert trinn. Det kan vises at for et gitt antall trinn er det optimalt å ha likt kompresjonsforhold i hvert trinn. Ofte er kompresjonsforholdet p_2/p_1 ca. 2 pr. trinn.

For en turbin gjelder tilsvarende at for å få ut mest mulig arbeide bør en ekspandere ved høyest mulig temperatur. I praksis ekspanderer man i flere trinn med mellomoppvarming.

Øving 6.2 50 mol/s av en ideell gass med varmekapasitet $C_p = 30$ [J/mol,K] komprimeres isotermt (400 K) fra 3 bar til 30 bar. Virkningsgraden for kompressoren er 0.7. Beregn kjølebehovet.

Øving 6.3 En gass-strøm på 6000 kmol/h med temperatur 50°C skal komprimeres fra 19 til 99 bar i to trinn. I første trinn skjer kompresjonen adiabatisk til 45 bar. Gassen kjøles så til 70°C før den komprimeres videre til 99 bar. Beregn det ideelle (reversible) kompresjonsarbeidet i de to trinnene.

Data: Anta ideell gass med konstant varmekapasitet $C_p = 30.5$ J/mol,K.

Øving 6.4 Kompressor. For å lage vakuum og suge av vanddampen i øving 5.5 (se side 96) trenges en kompressor som komprimerer fra trykket p_3 til 1 atm. Data: Damptrykket av vann ved 20°C er $p_3 = 2.337$ kPa, og kompressoren har en virkningsgrad på 0.6. Gassens varmekapasitet er 33.6 J/mol,K og det kan antas ideell gass. Merk at 1 atm er lik 101.33 kPa og at mengden som komprimeres er 0.0297 kg/s som tilsvarer 1.65 mol/s. Beregn kompresjonsarbeidet både for adiabatisk og isotherm kompresjon. (Hva er mest realistisk og hvor mye er kjøleeffekten ved isotherm kompresjon?) (Løsning: 41.8 kW ved adiabatisk kompresjon, men her blir utløpstemperaturen meget høy så isotherm er mer realistisk. Isotherm kompresjon: 25.3 kW og denne effekten må fjernes ved kjøling).

6.6 Pumpearbeide

For et **inkompressibelt** fluid er tettheten ρ [kg/m³] konstant uavhengig av trykk og temperatur (eller ekvivalent molvolumet V_m [mol/m³] er konstant).

De fleste væsker kan regnes som inkompressible. “Kompresjon” (dvs. trykkøkning) av et inkompressibelt fluid kalles vanligvis **pumping** og fra (6.5) med ρ konstant er det ideelle (reversible) pumpearbeidet gitt ved

$$w_s^{\text{rev}} = \frac{p_2 - p_1}{\rho} \quad [\text{J/kg}] \quad (6.16)$$

Dette arbeidet er pr. kg fluid prosessert. Vi kan enkelt beregne effekten [J/s] ved å multiplisere med massestrømmen $\dot{m}$ [kg/s]. Pumpeeffekten blir

$$\boxed{W_s^{\text{rev}} = \frac{p_2 - p_1}{\rho} \dot{m} = (p_2 - p_1) \dot{V}} \quad [\text{J/s}] \quad (6.17)$$

hvor $\dot{V} = \dot{m}/\rho$ [m³/s] er volumnstrømmen. Det virkelige pumpearbeidet er

$$W_s = W_s^{\text{rev}}/\eta$$

hvor η er pumpens virkningsgrad.

Merk at W_s^{rev} her kun gir arbeidet for å øke trykket på væsken. Hvis pumpen også skal løfte væsken til et høyere nivå (potensiell energi) og/eller øke væskens hastighet (kinetisk energi) så vil disse leddene, som vi her har neglisjert, også måtte inkluderes. (Dette er omtalt i kapittel 11 om mekanisk energibalanse).

Den kan også være interessant å bestemme temperaturstigningen ved pumpingen. Dersom vi antar adiabatisk prosess ($Q = 0$) og konstant varmekapasitet gir energibalansen (6.1) at

$$\dot{m}c_p(T_2 - T_1) = W_s \quad [J/s]$$

hvor $\dot{m}$ [kg/s] her er massestrømmen og c_p [J/kg K] er den spesifikke varmekapasiteten som er antatt konstant.

Eksempel 6.2 Pumping. *1.5 kg/s vann skal pumpes fra 2 bar til 80 bar i en pumpe med 65% virkningsgrad. Beregn arbeide og temperaturstigning.*

Løsning. Tettheten av vann er 1000 kg/m^3 slik at volumstrømmen er $\dot{V} = 0.0015 \text{ m}^3/\text{s}$. Pumpearbeidet blir

$$W_s = \frac{\dot{V}(p_2 - p_1)}{\eta} = \frac{0.0015 \cdot (80 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^5)}{0.65} = 18000 \text{ J/s} = 18 \text{ kW}$$

Spesifikk varmekapasitet for vann er $c_p = 4180 \text{ [J/kg, K]}$, massestrømmen er $\dot{m} = 1.5 \text{ kg/s}$ og vi finner at temperaturstigningen er

$$T_2 - T_1 = \frac{W_s}{\dot{m}c_p} = \frac{18000}{1.5 \cdot 4180} = 2.87 \text{ K}$$

6.7 Virkningsgrad og friksjon

For å illustrere sammenhengen mellom virkningsgrad og friksjonsvarme la oss betrakte en gass som komprimeres fra tilstand 1 (innstrøm med trykk p_1 og temperatur T_1) til tilstand 2 (utstrøm med trykk p_2 og temperatur T_2). For en stasjonær kontinuerlig prosess gir energibalansen

$$H_2 - H_1 = Q + W_s \quad (6.18)$$

Her er entalpi en tilstandsfunksjon slik at differensen $H_2 - H_1$ er entydig bestemt. For eksempel er for en ideell gass er entalpien kun en funksjon av temperatur og med konstant varmekapasitet har vi $H_2 - H_1 = C_p(T_2 - T_1)$. Varme Q og arbeide W_s er derimot ikke tilstandsfunksjoner. Men det finnes en tenkt reversibel (tapsfri; friksjonsfri) prosess for hvilken det tilførte arbeide er minimalt – dette er arbeidet W_s^{rev} .

I virkeligheten har vi friksjon og vi må tilføre et arbeide W_s som er større enn W_s^{rev} . Energibalansen (6.18) sier da at Q må minke tilsvarende. At Q

minker betyr at vi kjøler mer, dvs. vi har at friksjonsvarmen

$$\Phi = W_s - W_s^{\text{rev}}$$

må tas ut ved kjøling.

Alternativt dersom Q er gitt, f.eks. for en adiabatisk prosess der $Q = 0$, så vil friksjonsvarmen $\Phi = W_s - W_s^{\text{rev}}$ gå med til å øke entalpien på ustrømmen, dvs. temperaturen T_2 er høyere enn den man ville fått ved en tapsfri prosess.

6.8 Kompresjon og ekspansjon av reelle gasser

For reelle gasser kan det reversible akselarbeidet i prinsippet beregnes fra (6.4),

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

Imidlertid er det mer hensiktsmessig å gjøre nytte av entropien. (For mer detaljer om definisjonen av entropi henvises det til kapittel 7.)

6.8.1 Isoterm prosess

For en isoterm prosess fra tilstand 1 (“innstrøm”) til tilstand 2 (“utstrøm”) har vi

$$W_s^{\text{rev}} = (H_2 - H_1) - T_1(S_2 - S_1) \quad [J/mol] \quad (6.19)$$

der H_i [J/mol] er entalpien og S_i [J/mol K] er entropien. Begge disse er tilstandsfunksjoner og kan avleses fra termodynamiske diagrammer: Fra en gitt verdi for p_1 og T_1 avleses H_1 og S_1 for innstrømmen til enheten. Man følger så en linje for konstant temperatur til man kommer til p_2 , der man kan avlese H_2 og S_2 for utstrømmen.

Utleddning. Vi kan utlede (6.19) fra en energibalanse

$$H_2 - H_1 = Q + W_s \quad [J/mol]$$

For en reversibel prosess ved konstant temperatur er den tilførte varmen gitt ved $Q^{\text{rev}} = T(S_2 - S_1)$ og (6.19) følger.

6.8.2 Adiabatisk prosess

For en adiabatisk reversibel prosess er $Q^{\text{rev}} = 0$ og siden entropiendringen er definert som $\Delta S = Q^{\text{rev}}/T$ følger det at entropien er konstant (“isentropisk prosess”), dvs. $S_1 = S_2$. Akselarbeidet er da fra energibalansen

$$W_s^{\text{rev}} = (H_2 - H_1)_S \quad [J/mol] \quad (6.20)$$

der entalpidifferensen leses av termodynamiske diagrammer: Fra en gitt verdi for p_1 og T_1 avleses H_1 for innstrømmen til enheten. Man følger så en linje for konstant entropi til man kommer til p_2 , der man kan avlese H_2 (og T_2) for utstrømmen (se eksempel 7.6 på side 132).

7

Entropi, arbeid fra varme og likevekt

Vi har forløpig holdt oss unna entropi fordi det er et begrep som de fleste finner vanskelig. Men det er likevel et helt fundamentalt begrep innen termodynamikken som vi trenger for å komme videre. Det er blant annet basisen for å utlede alle likevektsbetingelser som vi bruker.

7.1 Innledning

Fra erfaring vet vi følgende

- Varme overføres fra et varmt til et kaldt legeme (men ikke omvendt)
- En ball som spretter vil til slutt falle til ro (men en ball i ro vil ikke plutselig begynne å sprette)
- Hvis vi heller etanol i vann vil det blandes (men etanol vil ikke av seg selv skille seg fra en etanol-vann blanding)

Alle disse prosessene (og alle andre naturlige eller spontane prosesser) er *irreversible*. Hvis vi kjører en film, så kan vi bruke vår erfaring om naturlige prosesser til å si med sikkerhet om filmen spilles forlengs eller baklengs.

Finnes det et felles kvantifisert mål som forklarer retningen på alle disse prosessene? Ja, vi kan se på *entropien* S . Entropien er et mål for *graden av uorden* som øker for alle naturlige prosesser (kanskje ikke lokalt, men i hvert fall i universet som helhet, dvs. for system med omgivelser). Noe mer presist går alle naturlige prosesser mot en mer sannsynlig tilstand, og det er nå en gang slik (som vi alle har erfart fra dagliglivet) at den tilstanden med minst struktur (mest uorden) er den mest sannsynlige (f.eks. hvis vi har en blanding av salt og sukker i en bolle, så er det høyst usannsynlig at vi med omrøring vil få en ordnet tilstand der rent sukker og ren salt ligger i hver sin ende av bollen).

7.2 Entropi

Entropien S er en tilstandsfunksjon så la oss først minne om hva en tilstandsfunksjon er.

En **tilstandsfunksjon** (“egenskap”) er en variabel (funksjon) som kun avhenger av systemets tilstand (trykk, temperatur, sammensetning). Verdien av en tilstandsfunksjon er uavhengig av hvordan systemet har kommet til sin tilstand.

Erfaring har vist at følgende gjelder:

Entropi. Det finnes en tilstandsfunksjon som vi kaller entropi S som er entydig bestemt av systemets tilstand. Endringer i S mellom to tilstander kan finnes ved å betrakte en (tenkt) reversibel prosess mellom de to tilstandene, og vi har $\Delta S = \int \frac{dQ^{\text{rev}}}{T}$ eller

$$\boxed{dS = \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T}} \quad (7.1)$$

der T er systemets temperatur.

Ovenstående er et postulat. La oss sannsynliggjøre at uttrykket $dS = \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T}$ for å beregne entropi er i overensstemmelse med vårt begrep om uorden.

Eksempel 7.1 Uorden i et auditorium. Betrakt et auditorium med studenter der alle sitter i ro. Graden av uorden (entropien) vil øke kraftig hvis en av studentene reiser seg og begynner å gå rundt i auditoriet. Betrakt så en pause der studenter vandrer rundt i auditoriet. Graden av uorden er nå i utgangspunktet så stor at det knapt merkes om ytterligere en student reiser og begynner å vandre rundt.

Vi kan sammenligne dette med en ideell gass der vi vet fra kinetisk gassteori at temperatur er direkte knyttet til hastigheten på molekylene. Ved lav temperatur er alle gassmolekylene i ro og graden av uorden øker kraftig hvis vi et av molekylene begynner å fare rundt i stor fart (dette kan vi få til ved å tilføre varme til en vegg slik at den begynner å vibrere mer) Derimot øker graden av uorden vesentlig mindre hvis vi tilfører samme varmemengde til en gassblanding der temperaturen i utgangspunktet er høy.

Dette sannsynliggjør at vi må dele tilført varmemengde på temperaturen for å få et mål for endringen i uorden (entropi). Vi vil i i kapittel 7.6.3 om Carnot-prosessen utlede at entropi virkelig er en tilstandsfunksjon for ideelle gasser.

Reversibilitet

Entropi er definert ut fra å betrakte en reversibel prosess. Hvordan finner man entropiendringen for en irreversibel prosess? Her kom det faktum at entropi er en tilstandsfunksjon inn og hjelper oss. Vi har: *Entropiendringen til en irreversibel prosess kan finnes ved å betrakte en tenkt reversibel prosess mellom de samme samme to tilstander.*

En reversibel prosess kan stoppes i et vilkårlig tidspunkt og kjøres baklengs. Dette innebærer at man til enhver tid har balanse (*likevekt*) mellom de ulike drivende kreftene. For å holde de drivende krefter lik null og unngå friksjon betyr dette f.eks. at man i mange tilfeller må ha uendelige overflater til varmeoverføring og at endringene tar uendelig lang tid. Selv om en reversibel prosess vanligvis ikke kan realiseres i praksis, kan den likevel benyttes som en tankemodell som, siden entropi er en tilstandsfunksjon, kan brukes til å beregne entropiendringen for en virkelig prosess.

Merk at begrepet “tapsfri” ofte benyttes istedet for “reversibel”.

7.3 Beregning av entropi

Vi vil nå bruke definisjonen av entropi gitt over til å beregne entropiendringen ved noen vanlige prosesser.

7.3.1 Entropiendring ved faseovergang

Når en væske fordampes øker graden av uorden så vi forventer at entropien øker. Tilsvarende gjelder for et stoff som smelter. Vi skal her utlede entropiendringen for en faseovergang ved et gitt *konstant trykk*.

Betrakt en reversibel faseovergang, dvs. vi har likevekt mellom de to fasene. Temperaturen T_{trs} er da bestemt fra det gitte trykket. For eksempel, er temperaturen 0°C når is er i likevekt med vann ved 1 atm, og temperaturen er 100°C når vann er i likevekt med sin damp ved 1 atm. Ved faseovergangen må vi tilføre en varmemengde som ved konstant trykk er lik $Q = \Delta_{\text{trs}} H$ [J/mol], og entropiendringen for faseovergangen er

$$\Delta_{\text{trs}} S = \frac{\Delta_{\text{trs}} H}{T_{\text{trs}}} \quad (7.2)$$

Vi finner som forventet at entropien øker ved endoterme ($\Delta_{\text{trs}} H < 0$) faseoverganger som smelting og fordampning.

Eksempel 7.2 For *n*-butan er det normale kokepunktet (1 atm) lik 272.7 K , og fordampningsvarmen ved denne temperaturen er $\Delta_{\text{vap}} H = 22.41\text{ kJ/mol}$.

Fordampningsentropien er da

$$\Delta_{\text{vap}}S = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_{\text{vap}}} = \frac{22.41 \cdot 10^3}{272.7} = 82.17 \quad [\text{J/molK}]$$

Fordampningsentropien ved det normale kokepunkt (1 atm) ligger ofte i området 85 J/K mol (*Trouton's regel*). Dette skyldes at økningen i uorden ved overgang fra væske til damp ved 1 atm er omtrent den samme for alle stoffer. Vi har unntak dersom det er unormale strukturelle organiseringer, spesielt i væskefasen. Dette gjelder for eksempel for vann der det er sterke hydrogenbindinger som gjør at det er "mer orden" i væskefasen enn det man normalt har, og det forventes at for vann er økningen i uorden ved fordampning større enn det normale. Dette stemmer siden fordampningsentropien for vann ved sitt kokepunkt er

$$\Delta_{\text{vap}}S = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_{\text{vap}}} = \frac{40.68 \cdot 10^3}{373.15} = 109.0 \quad [\text{J/molK}]$$

7.3.2 Entropiendring ved temperaturendring

Ved temperaturøkning (oppvarming) beveger molekylene seg forttere og vi forventer at entropien øker. La oss betrakte oppvarming ved *konstant trykk*. For en liten temperaturendring dT er da tilført varmemengde $dQ^{\text{rev}} = C_p dT$ [J/mol] (se (2.20) og entropiendringen er

$$dS = C_p \frac{dT}{T} \quad (\text{konstant trykk})$$

som integrert gir

$$S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) \frac{dT}{T} \quad (\text{konstant trykk}) \quad (7.3)$$

For det forenklete tilfellet at *varmekapasiteten er konstant* (uavhengig av temperaturen) fås

$$S(T_2) - S(T_1) = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad [\text{J/molK}] \quad (\text{konstant trykk}) \quad (7.4)$$

Eksempel 7.3 Betrakt en gass med konstant varmekapasitet lik $C_p = 30$ J/mol K. Hva er økningen i entropi når gassen varmes fra $T_1 = 300$ til $T_2 = 400$ K. Vi får

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 30 \ln \frac{400}{300} = 8.63 \quad [\text{J/molK}]$$

7.3.3 Entropiendring ved trykkendring for ideell gass

La oss betrakte en trykkøkning (kompresjon) ved konstant temperatur. Volumet vil da bli mindre slik at molekylene får mindre plass å bevege seg på og vi forventer at det blir “mer orden” slik at entropien avtar.

La oss utlede dette for en ideell gass. For ideell gass er indre energi (og entalpi) kun en funksjon av temperaturen, dvs. vi har $dU = 0$ når T er konstant. La oss anta at trykkøkningen skjer i et lukket system. Fra (2.9) er termodynamikkens 1. lov for et lukket system på differensiell form

$$dU = \delta Q + \delta W$$

og vi får at $\delta Q = -\delta W$. Her er ved en reversibel trykkendring har vi at $\delta W^{\text{rev}} = -pdV$ og entropiendringen er følgelig

$$dS = \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} = \frac{pdV}{T}$$

For 1 mol av en ideell gass har vi at $V = RT/p$ som ved konstant T gir $dV = -(RT/p^2)dp$ som innsatt gir $dS = -Rdp/p$. Integrert får vi

$$S(p_2) - S(p_1) = -R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad [\text{J/mol}] \quad (\text{ideell gass; konstant } T) \quad (7.5)$$

Eksempel 7.4 Beregn entropiendringen når en ideell gass komprimeres isotermt fra 2 bar til 4 bar. Vi får

$$\Delta S = -R \ln \frac{p_2}{p_1} = -R \ln \frac{4}{2} = -5.76 \text{ [J/molK]}$$

og vi finner som forventet at entropien avtar ved kompresjon

7.3.4 Oppsummering: Entropi for ideell gass

Av utledningene over følger at for 1 mol av en ideell gass er entropiendringen som følge av en liten endring i T og p gitt ved

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \quad [\text{J/molK}] \quad (7.6)$$

Integrering av denne fra tilstand 1 til tilstand 2 gir da

$$\boxed{S(T_2, p_2) = S(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p_2}{p_1}} \quad [\text{J/molK}] \quad (7.7)$$

For det spesielle tilfellet at varmekapasiteten er uavhengig av temperaturen fås

$$S(T_2, p_2) = S(T_1, p_1) + C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (7.8)$$

Merk av dette at entropien for en ideell gass avhenger av både trykk og temperatur, mens vi husker fra (2.29) at entalpian av en ideell gass kun er en funksjon av temperaturen;

$$H(T_2, p_2) = H(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad [J/mol] \quad (7.9)$$

Kommentar. Enkelte av uttrykkene over er utledet ved å betrakte endringer i et lukket system. Men siden entropi er en tilstandsfunksjon vil entropiendringen bli den samme om man går mellom de samme tilstandene i åpent system.

7.3.5 Stasjonær adiabatisk prosess

(Dette er et meget viktig avsnitt.)

For en adiabatisk prosess er $Q = 0$. Men dette betyr ikke nødvendigvis at entropiendringen er 0; dette gjelder kun hvis prosessen i tillegg er reversibel.

Vi vil illustrere dette ved å betrakte en trykkavlastning (ekspansjon) fra et trykk p_1 til et lavere trykk p_2 for to alternative prosesser. Men før vi gjør dette la oss minne om energibalansen for en stasjonær kontinuerlig prosess, se (5.13,

$$H_2 - H_1 = Q + W_s$$

der W_s er tilført akselarbeide, inn-strømmen er i tilstand 1 og ut-strømmen er i tilstand 2. Vi får da for en adiabatisk prosess ($Q = 0$)

$$\underbrace{H_2 - H_1}_{\Delta H} = W_s \quad (7.10)$$

(a) **Tapsfri (reversibel) adiabatisk ekspansjon.** Her gjelder at $Q^{\text{rev}} = 0$ og det følger at

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int dQ^{\text{rev}}/T = 0$$

Vi har med andre ord at entropien er konstant - en slik prosess kalles *isentropisk*.

Kommentar. Ved en reversibel adiabatisk ekspansjon faller både temperatur og trykk, men endringene er slik at entropiøkningen ved trykkfallet oppveies av entropireduksjonen ved temperaturfallet. Dvs. vi har fra (7.8) for en ideell gass med konstant varmekapasitet at

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} = 0$$

og vi utleder at

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{R/C_p} \quad (7.11)$$

som siden $R/C_p = \frac{\gamma-1}{\gamma}$ er identisk med uttrykket (2.24) som vi har benyttet mange ganger (men i den opprinnelige utledningen benyttet vi ikke at entropien er konstant).

Akselarbeidet som utføres ved denne prosessen er gitt av (7.10) og for en ideell gass med konstant varmekapasitet har vi at

$$W_s = H_2 - H_1 = C_p(T_2 - T_1)$$

- (b) **Adiabatisk trykkavlastning over ventil.** (dette kalles av og til en Joule-Thompson ventil). I dette tilfellet tas det ikke ut noe akselarbeide, dvs. $W_s = 0$, og det følger fra energibalansen (7.10) at

$$\Delta H = H_2 - H_1 = 0$$

Vi har med andre ord at entalpien er konstant - en slik prosess kalles *isentalpisk*. Men denne prosessen er ikke reversibel (har du noen gang sett en gass som strømmer av seg selv fra lavere til høyere trykk?) så her øker entropien.

For en *ideell gass* er entalpien kun en funksjon av temperaturen og vi har derved at $T_2 = T_1$, dvs. temperaturen før og etter ventilen er den samme. Entropiendringen er da fra (7.5) gitt ved

$$\Delta S = S(p_2) - S(p_1) = -R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad [J/mol]$$

som er positiv siden $p_1 > p_2$.

For en *ikke-ideell gass* avhenger entalpien også av trykket, og vi får en temperaturendring som er gitt av Joule-Thompson koeffisienten μ . Vi har at $\Delta T = \mu \Delta p$, se også (2.37). Det forhold at μ ofte er negativ kan brukes til å kjøle en gass. I praktiske beregninger for reelle gasser brukes termodynamiske diagrammer istedet for å gå veien om Joule-Thompson koeffisienten (se eksempel under).

Eksempel 7.5 Isentropisk og isentalpisk trykkendring for ideell gass.

Betrakt en kontinuerlig stasjonær prosess der ideell gass ved 400 K og 10 bar tas ned til et trykk på 2 bar ved en adiabatisk prosess. Anta at varmekapasiteten er konstant lik $C_p = 35 [J/mol K]$ (som er verdien for ammoniakk ved 298 K). Beregn endringen i entropi og entalpi (pr. mol) for følgende tilfeller:

- Gassen ekspanderes i en tapsfri gassturbin (isentropisk prosess).
- Trykkavlastningen skjer over en ventil (isentalpisk prosess)

Løsning. For “inn”-tilstanden har vi $p_1 = 10$ bar og $T_1 = 400$ K, mens vi for “ut”-tilstanden har $p_2 = 2$ bar og temperatur T_2 (som vil være ulik for de to prosessene).

(a) Ved en tapsfri reversibel prosess er entropien konstant,

$$\Delta S = 0$$

og fra (7.11) har vi

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{R/C_p} = 400 \left(\frac{2}{10} \right)^{8.31/35} = 273 \text{ K}$$

Entalpiendringen er da

$$\Delta H = H_{ut} - H_{inn} = C_p(T_2 - T_1) = 35 \cdot (400 - 273) = -4445 \text{ J/mol}$$

Denne entalpiendringen tas ut som arbeide,

$$W_s = \Delta H = -4445 \text{ J/mol}$$

(husk konvensjonen om at W_s er tilført arbeide, dvs. en negativ verdi for W_s betyr at det utføres et arbeide).

(b) Ved trykkavlastning over en ventil tas det ikke ut noe arbeide og entalpien er konstant,

$$\Delta H = 0$$

Videre er for en ideell gass entalpi kun en funksjon av temperatur og vi får derfor at temperaturen er konstant

$$T_2 = T_1 = 400 \text{ K}$$

Entropiendringen er fra (7.5) gitt ved

$$\Delta S = -R \ln \frac{p_2}{p_1} = -8.31 \ln \frac{2}{10} = 13.38 \text{ [J/mol K]}$$

dvs. entropien øker som forventet.

Beregningene over gjaldt for ideell gass, og for å gjøre beregninger for reelle gasser er det meget hensiktsmessig å bruke termodynamiske diagrammer. Disse uttrykker alle tilstandsvariablene som funksjon av to uavhengige variable, f.eks. som funksjon av p og H eller av H og S . I disse diagrammene kan man også betrakte tilfeller der det dannes væske.

Eksempel 7.6 Isentropisk og isentalpisk trykkendring for reell gass.

La oss som eksempel gjøre beregningen eksempel 7.5 for ammoniakk ved bruk

av et $p - H$ diagram (gitt i appendix). Før ekspansjonen er temperaturen $T_1 = 400\text{K} = 127^\circ\text{C}$.

Vi avleser verdier for de to tilfellen som vist i figuren.

(a) **Isentropisk ekspansjon i turbin.** Vi følger linjen for konstant entropi og avleser $T_2 = 5^\circ\text{C} = 278\text{K}$ og $H_2 - H_1 = 1398 - 1643 = -245\text{ kJ/kg}$ som med molvekt 17 gir $W = \Delta H = -4165\text{ J/mol}$. Det utførte arbeidet er noe lavere enn for ideell gass (der vi fant $W = -4445\text{ J/mol}$). Dette skyldes at vi for reell gass må bruke noe av energien til å dra molekylene fra hverandre.

(b) **Isentalpisk ekspansjon i ventil.** Vi følger linjen for konstant entalpi og avleser $T_2 = 119^\circ\text{C} = 278\text{K}$ og $S_2 - S_1 = 6.87 - 6.11 = 0.76\text{ kJ/kg, K}$ som med molvekt 17 gir $\Delta S = 7.82\text{ J/mol K}$. Vi finner altså at vi får en viss avkjøling ved ekspansjonen (fra 127°C til 119°C). Dette er hovedgrunnen til at entropiøkningen ($\Delta S = 7.82\text{ J/mol K}$) er mindre enn for ideell gass ($\Delta S = 13.38\text{ J/mol K}$).

7.4 Termodynamikkens 2. lov

Ved kompresjon kan vi beregne det virkelige tilførte arbeidet fra uttrykket

$$W_s = W_s^{\text{rev}}/\eta$$

der $\eta \leq 1$ er virkningsgraden. Vi har altså at det virkelige arbeidet er større enn det reversible arbeidet, dvs. differansen

$$\Phi = W_s - W_s^{\text{rev}}$$

er alltid et positivt tall. Tilsvarende er ved ekspansjon det virkelige arbeidet vi tar ut ($-W_s$) mindre enn det teoretiske arbeidet ($-W_s^{\text{rev}}$) slik at også her er differansen $\Phi = W_s - W_s^{\text{rev}} = (-W_s^{\text{rev}}) - (-W_s)$ et positivt tall.

Φ uttrykker hvor mye av den "nyttige" mekanisk energi er tapt til friksjonsvarme (termisk energi). Fra termodynamikkens 1. lov (f.eks. $\Delta U = Q + W$ for et lukket system) følger at summen $Q + W_s$ må være en tilstandsfunksjon, og vi må da ha at $Q + W = Q^{\text{rev}} + W^{\text{rev}}$, dvs. vi har at

$$\Phi = W - W^{\text{rev}} = Q^{\text{rev}} - Q \geq 0 \quad (7.12)$$

og det følger at vi for virkelige prosesser må ha $Q \leq Q^{\text{rev}}$. Dette sier at pga. friksjon (og andre tap) vil kjølebehovet i en virkelig prosess alltid er større enn for en reversibel prosess som følger samme forløp mellom de to tilstandene.

La oss nå betrakte en virkelig adiabatisk prosess (med tap). Siden prosessen er adiabatisk er $Q = 0$, mens vi for den tilsvarende reversible prosessen ville ha $Q^{\text{rev}} \geq 0$, se (7.12). Sett sammen med definisjonen av entropi, $dS = \delta Q^{\text{rev}}/T$ følger det da at entropiendringen for virkelige adiabatisk systemer alltid er positiv.

Siden ethvert system sammen med omgivelsene utgjør et adiabatisk system har vi sannsynliggjort følgende:

Termodynamikkens 2. lov. *For enhver virkelig prosess er den totale entropiendringen for et system og dets omgivelser positiv. Den totale entropiendringen er null for en reversibel prosess.*

$$\boxed{\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \Delta S_{\text{sur}} \geq 0} \quad (7.13)$$

der ΔS er endringen av systemets entropi og ΔS_{sur} er endringen av omgivelsenes entropi.

Vi har altså at energien i universet er konstant (termodynamikkens 1. lov) (når vi ser bort fra kjernereaksjoner) mens entropien alltid øker (2.lov).

Eksempel 7.7 Irreversibel prosess: isentalpisk trykkavlastning. *Vi betrakter en kontinuerlig prosess der et fluid trykkavlastes (fra et høyere til et lavere trykk, $\Delta p < 0$) over en ventil. Siden det ikke utføres noe arbeide og prosessen er adiabatisk har vi at*

$$\Delta H = 0$$

Hva med entropien? Prosessen er adiabatisk, dvs. det skjer ikke noen endringer i omgivelsene og

$$\Delta S_{\text{sur}} = 0$$

Fra erfaring vet vi videre at prosessen er irreversibel (har du noen gang hørt om et fluid som strømmer fra lavt til høyt trykk?)¹ dvs. $\Delta S_{\text{total}} > 0$ og vi konkluderer med at

$$\Delta S > 0$$

for en prosess med $\Delta H = 0$ og $\Delta P < 0$. Dette kan uttrykkes som at $(\partial S / \partial p)_H < 0$. (dette er ikke akkurat noen stor oppdagelse siden det generelt kan vises at $(\partial S / \partial p)_H = -V/T$).

7.5 Likevekt

Vi nevnte at entropien i universet alltid øker. Mer generelt har vi at **entropien i ethvert isolert system alltid øker** (et isolert system er et lukket system uten utveksling av varme og arbeide med omgivelsene, og universet kan betraktes som et spesialtilfelle av et isolert system).

¹ Vi har her neglisjert endringer i kinetisk energi; dersom vi har supersoniske hastigheter, f.eks. i en Laval-dyse, så kan det faktisk hende at trykket øker i strømningsretningen.

Men i et isolert system er det begrenset hvor mye entropien kan øke, og man vil etter hvert nærme seg en likevekttilstand der entropien har nådd sin maksimale verdi.

I et slikt system i likevekt vet vi fra erfaring at temperatur og trykk er uniform og sammensetningen er også uniform innenfor hver fase (men det kan være flere faser med ulik sammensetning). Vi vet også at kjemisk likevekt vil instilles (men her kan enkelte reaksjoner gå så langsomt at man i praksis må se bort fra dem). Disse observasjonene kan utledes matematisk ved at vi søker den tilstand som har **maksimum entropi**.

Eksempel 7.8 Temperaturlikevekt. Vi betrakter et isolert system som består av to legemer; et legeme (f.eks. et varmt badekar) med temperatur T_1 og et annet legeme (f.eks. luft) med temperatur T_2 , og vi har initielt at $T_1 > T_2$. Den totale entropien i systemet er gitt ved $S_1 + S_2$. Hvis vi overfører varmemengden $|\delta Q|$ fra badekaret til luften vil entropien i badekaret endres med $dS_1 = -|\delta Q|/T_1$ (den avtar), mens entropien i luften vil endres med $dS_2 = |\delta Q|/T_2$ (den øker). Så lenge $T_1 > T_2$ vil $|dS_2| > |dS_1|$ og den totale entropiendringen $dS = dS_1 + dS_2$ er positiv. Ved likevekt vil entropien ha nådd sin maksimale verdi og $dS = 0$, og vi har at $T_1 = T_2$, som stemmer med våre observasjoner.

Vi kommer tilbake til betingelsene for reaksjonslikevekt (kjemisk likevekt) i seksjon 7.10.

7.6 Arbeid fra varme

Kan vi overføre varme til arbeide? Svaret er "ja", men det er klare begrensninger som vi kan utlede fra termodynamikkens 2. lov.

La oss betrakte et lukket system. Dette er system som kun utveksler varme og arbeide med omgivelsene (men ikke masse), og energibalansen (termodynamikkens 1. lov) over en viss tidsperiode er

$$\Delta U = Q + W$$

Her inkluderer tilført arbeide W både pV -arbeide pga. av at systemets volum endres og annet mekaniske eller elektrisk arbeide (*shaft work*), W_s . Vi skal her se på et system som gjennomløper en *syklisk prosess*, dvs. et system som etter en fullført syklus kommer tilbake til sin opprinnelige tilstand. Dette er tilfellet for mange maskiner, som for eksempel en bilmotor eller et kjøleskap. Hvis vi betrakter systemet over et helt antall sykluser har vi da at

$$\Delta U = 0, \Delta V = 0 \quad \text{etc.}$$

For et lukket system som gjennomløper en syklisk prosess har vi derved at

$$(-W) = Q \quad (7.14)$$

Dette sier at all varmen Q som tilføres tas ut som utført arbeide $(-W)$. Dette høres for godt ut til å være sant, og dessverre er det nok ikke fullt så enkelt. Q er nemlig netto tilført varme, og som vi vil vise krever termodynamikkens 2. lov at en del av den tilførte varmen Q_H alltid må avgis ved en lavere temperatur (som kjøling, $-Q_C$), dvs. netto tilført varme er

$$Q = Q_H - (-Q_C) = |Q_H| - |Q_C|$$

7.6.1 Varmekraftmaskin og Carnotfaktoren

La oss nå se på følgende mer konkrete problem:

Vi har tilgjengelig en gitt varmemengde Q_H ved temperaturen T_H (H for *hot*) og vi har tilgang på kjøling ved temperaturen T_C (C for *cold*). Hvor mye av varmen kan vi arbeid omsette til arbeide, dvs. hva er den maksimale verdien av $|W|/|Q_H|$?

Problemet er skissert i figuren der vi har brukt absolutt-verdi tegn for at det ikke skal være noen tvil om fortegnet på de ulike variablene. Vi antar at vi har tilgjengelig et varmereservoar² (oppvarming) ved temperatur T_H og kuldereservoar (kjøling) ved temperaturen T_C . Vi antar at “maskinen” (systemet) gjennomløper en syklisk prosess. Termodynamikkens 1. lov, se (7.14), gir da

$$|W| = |Q_H| - |Q_C|$$

La oss beregne entropiendringene i maskinen (selve systemet) og i de to reservoarene. Siden maskinen er syklisk er endringen i entropi i selve systemet lik null, dvs.

$$\Delta S = 0$$

Vi antar at det ikke skjer noen irreversibile prosesser innen det varme eller kalde reservoaret. Da gjelder for disse at

$$\Delta S_H = -\frac{|Q_H|}{T_H} \quad \text{og} \quad \Delta S_C = \frac{|Q_C|}{T_C}$$

der det negative fortegnet skyldes at tilført varme til det varme reservoaret er negativ. For å finne det maksimale arbeidet antar vi at alle

² Et varmereservoar er et legeme med uendelig varmekapasitet slik at temperaturen er konstant og det skjer ingen irreversibiliteter innen reservoaret slik at entropiendringen i reservoaret er gitt ved $\Delta S_H = -|Q_H|/T_H$ (vi antar at varmemengden $|Q_H|$ avgis fra reservoaret). Tilsvarende gjelder for et kaldt reservoar som tilføres varmemengden $|Q_C|$ at $\Delta S_C = |Q_C|/T_C$.

endringer (og spesielt varmeoverføringsprosessene) er reversible. Da gjelder fra termodynamikkens 2. lov

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_H + \Delta S_C + \Delta S = 0$$

eller

$$\Delta S_{\text{total}} = -\frac{|Q_H|}{T_H} + \frac{|Q_C|}{T_C} = 0 \Rightarrow \boxed{\frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \frac{T_C}{T_H}} \quad (7.15)$$

Ligning (7.15) sier at fraksjonen av tilført varme ved T_H som må tas ut som kjøling ved T_C er lik forholdet mellom de to absolutte temperaturene. Med andre ord kan man kun få $|Q_C| = 0$ dersom man har tilgjengelig kjøling ved det absolutte nullpunkt (0 K) noe som selvsagt er umulig. Ved bruk av 1. lov $|W| = |Q_H| - |Q_C|$ fås fra (7.15)

$$\boxed{\frac{|W^{\text{rev}}|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_C}{T_H}} \quad (7.16)$$

eller ekvivalent

$$\frac{|W^{\text{rev}}|}{|Q_C|} = \frac{T_H}{T_C} - 1 \quad (7.17)$$

Ligning (7.16) uttrykker det maksimale utnyttbare arbeidet og faktoren $(1 - \frac{T_C}{T_H})$ kalles ofte **Carnotfaktoren**.³ Vi ser at Carnot-faktoren nærmer seg 1, tilsvarende at all varme kan tas ut som arbeide, kun i tilfeller hvor $T_C \rightarrow 0$ eller $T_H \rightarrow \infty$ (begge deler er naturligvis umulig).

Disse resultatene er uhyre fundamentale og var det historiske grunnlaget for termodynamikken som fagfelt.

Eksempel 7.9 Norsk kontra tropisk kjølevann. *Vi har tilgjengelig et varmereservoar ved 400° C og et kuldereservoar (kjøling) ved 25° C. Hvor mye av varmen kan maksimalt utnyttes som arbeide? Hva blir svaret om vi istedet har kjøling ved 5° C?*

I tilfellet med kjøling ved 25° C er Carnot-faktoren

$$\frac{|W^{\text{rev}}|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{298}{673} = 0.557$$

dvs. 55.7% av varmen kan teoretisk tas ut som arbeide. For tilfellet med kjøling ved 5° C er Carnot-faktoren

$$1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{278}{673} = 0.587$$

³ Carnotfaktoren $1 - T_C/T_H$ kalles ofte for Carnotvirkninggraden, men det er noe misvisende fordi den gjelder for en ideell reversibel prosess. Istedet burde vi bruke begrepet virkningsgrad til å uttrykke forholdet mellom den virkelige verdien av $|W|/|Q_H|$ og den ideelle Carnot-faktoren $1 - T_C/T_H$

dvs. 58.7% av varmen kan teoretisk tas ut som arbeide. Med andre ord kan vi ta ut omtrent 3% mer av varmen som arbeide ved å benytte kaldt “norsk” kjølevann istedet for kjølevann fra mer sydlige breddegrader.

Eksempel 7.10 En sommerlig idé. Det er sommer og temperaturen i sjøen er 20°C . Du har tilgjengelig drikkevann (maksimalt $m = 2\text{ kg/s}$) ved 5 bar og 10°C . Du betaler ikke noe for dette vannet og du har fått den geniale ide (synes du) å bruke varme fra sjøen (som er et varmt reservoar) og produsere arbeide ved å utnytte drikkevannet til kjøling. Hvor mye arbeide kan maksimalt tas ut?

Løsning. La oss gjøre den urealistiske antagelsen at drikkevannet (kjølevannet) kan varmes opp helt til 20°C , dvs. $Q_C = mC_p\Delta T = 2 \cdot 4180 \cdot 10 = 83600\text{ J/s}$ dvs. 83.6 kW . Dette ser ganske lovende ut, men hvor mye arbeide kan egentlig tas ut? Vi har at at Carnot-faktoren er $T_H/T_C - 1 = 293/283 - 1 = 0.035$, men denne gjelder med konstant verdi $T_C = 283\text{ K}$. I vårt tilfelle varierer T_C mellom 283 og 293 K, og en mer detaljert beregning viser at vi i beste fall får

$$|W^{\text{rev}}| = \int_{283}^{293} \left(\frac{293}{T} - 1 \right) \underbrace{mC_p dT}_{dQ_C} = 2 \cdot 4180 \cdot 0.175 = 1.46\text{ kW}$$

(dvs. en midlere Carnot-faktor på 0.017 som ikke er særlig imponerende).

Kanksje vi skulle prøve å utnytte trykkn energien istedet, dvs. vi utnytter trykkforskjellen $\Delta p = 5 - 1 = 4\text{ bar}$. Dette arbeidet er maksimalt gitt ved $m \frac{\Delta p}{\rho} = 2 \cdot \frac{4 \cdot 10^5}{1000} = 800\text{ J/s}$, dvs. 0.8 kW (så det var enda mindre). Konklusjon: Dette virker litt puslete så vi gir opp prosjektet og tar et bad istedet.

Vi ser av dette eksemplet at varmekraftmaskiner blir meget lite effektive når temperaturforskjellene er små. Dette viser at en gitt varmemengde er mer verdifull ved høy temperatur enn ved lav temperatur.

7.6.2 Varmepumpe: Varme fra kulde

En **varmepumpe** brukes til å “pumpe” varme fra en lavere til en høyere temperatur ved å tilføre arbeide. Det er det motsatte av varmekraftprosessen, og uttrykkene for en ideell (reversibel) prosess blir derfor samme som i (7.15) - (7.17) (men alt går nå i motsatt retning; se figuren).

Den mest vanlige varmepumpen er et kjøleskap som tar varme fra lav temperatur (ca. 0°C) til romtemperatur ved å tilføre arbeide, men man kan også bruke varmepumpe til romoppvarming. Merk at vi ønsker at det tilførte arbeidet W_s skal være så lite som mulig, slik at for varmepumper er det gunstig med *minst mulig* temperaturforskjeller.

Eksempel 7.11 Kjøleskap. Et kjøleskap holder temperatur 0°C og omgivelsene har temperatur 20°C . Det er varmetap på 250 W . Hva er minimum effekt på kjøleskapmotoren?

Løsning. Varmetapet motvirkes ved at kjølesyklusen fjerner varmemengden $|Q_C| = 250 \text{ W}$. I det ideelle tilfellet har vi da fra (7.17) at $|W^{\text{rev}}| = |Q_C|(T_H/T_C - 1) = 250(293/273 - 1) = 250 \cdot 0.073 = 18.3 \text{ W}$ som er svært lavt (den virkelige effekten er nok mye større).

Eksempel 7.12 Varmepumpe. Vi skal vurdere å bruke en varmpumpe til romoppvarming. Vi har tilgjengelig et kaldt reservoar ved temperatur $T_C = 0^\circ \text{C}$ og skal “pumpe” varme fra det kalde reservoaret og til temperaturen $T_H = 22^\circ \text{C}$. Vi får i gunstigste tilfellet

$$\frac{|W^{\text{rev}}|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|T_C|}{|T_H|} = 1 - \frac{273}{295} = 0.075$$

Hvis vi f.eks. tilfører et arbeide i varmpumpen på 1 kWh (elektrisk energi) kan vi teoretisk ta ut $Q_H = 1 \text{ kWh}/0.075 = 13.4 \text{ kWh}$ som varme i rommet, dvs. vi har en “varmefaktor” på $\frac{T_H}{\Delta T} = \frac{295}{22} = 13.4$. Dette ser meget gunstig ut, men før du farer ut og kjøper en varmpumpe så må du være klar over at den virkelige varmefaktoren er kanskje bare 30% av dette. Dersom du har tenkt å bruke hagen som kaldt reservoar så må du grave ned mye rør dersom du ønsker å holde T_C konstant (og unngå permafrost i hagen).

7.6.3 Carnot-syklus for ideell gass

Vi skal ta nå presentere Carnot-syklusen for ideell gass og bruke dette til å vise følgende:

1. Entropi er en tilstandsfunksjon for ideell gass
2. Termodynamikkens 2. lov er riktig for ideell gass
3. Det finnes en sykliske prosess som kan oppnå Carnot-virkningsgraden.

I en Carnot-syklus har vi et lukket system som i hver syklus gjennomløper fire trinn med isotermer og adiabater som illustrert i figuren. Vi vil anta at alle prosesser i systemet skjer reversibelt. For *hvert trinn* gjelder termodynamikkens 1. lov for et lukket system

$$\Delta U = Q + W$$

For de to **isoterme trinnene** i prosessene har vi at $\Delta U = 0$ (ideell gass) som gir

$$W = -Q$$

Videre fås her med antagelse om reversibelt pV -arbeide at (se (2.8))

$$W = RT \ln \frac{p_f}{p_i}$$

For de to **adiabatiske trinnene** i prosessen er $Q = 0$ som med antagelse ideell gass med konstant varmekapasitet gir

$$W = \Delta U = C_V \Delta T$$

Det utførte arbeidet for hele syklusen (som er $(-W)$) er da gitt ved det skraverte arealet på figuren (dette faktum bruker vi ikke i det følgende men det er interessant å vite).

Vi skal nå beregne arbeidene i hvert av de fire trinnene under antagelse om ideell gass.

1 $\rightarrow$ 2: Isoterm reversibel ekspansjon ved T_H .

$$W_{12} = RT_H \ln \frac{p_2}{p_1} = -|Q_H| \quad (\text{arbeide utføres})$$

2 $\rightarrow$ 3: Adiabatisk reversibel ekspansjon fra T_H til T_C .

$$W_{23} = C_V(T_C - T_H) \quad (\text{arbeide utføres})$$

3 $\rightarrow$ 4: Isoterm reversibel kompresjon ved T_H .

$$W_{34} = RT_C \ln \frac{p_4}{p_3} = |Q_C| \quad (\text{arbeide tilføres})$$

4 $\rightarrow$ 1: Adiabatisk reversibel kompresjon fra T_C til T_H .

$$W_{41} = C_V(T_H - T_C) \quad (\text{arbeide tilføres})$$

Det totale tilførte arbeidet i alle fire trinne er

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}$$

Her oppveier arbeidene i de to adiabatiske trinnene hverandre siden $W_{23} = -W_{41}$. Videre får vi fra (2.24) at følgende må gjelde for de to adiabatiske reversible trinnene

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_4}{p_3}$$

Det totale utførte arbeidet er da

$$|W| = (-W) = RT_H \ln \frac{p_1}{p_2} + RT_C \ln \frac{p_3}{p_4} = R(T_H - T_C) \ln \frac{p_1}{p_2}$$

der vi har at $|Q_H| = RT_H \ln \frac{p_1}{p_2}$ og vi får

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

som er Carnot-faktoren. Dette er her utledet uten å bruke begrepet entropi, så vi har dermed utledet at termodynamikkens 2. lov er riktig for ideell gass.

La oss også beregne entropiendringene. Vi har at

$$\Delta S_{12} = \frac{|Q_H|}{T_H}, \quad \Delta S_{23} = 0, \quad \Delta S_{34} = -\frac{|Q_C|}{T_C}, \quad \Delta S_{41} = 0$$

og vi får

$$\Delta S = \frac{|Q_H|}{T_H} - \frac{|Q_C|}{T_C} = 0$$

som stemmer med at vi vet at entropiendringen er null i en syklisk prosess (vi har dermed utledet at entropi virkelig er en tilstandsfunksjon for en ideell gass).

Kommentarer. Det finnes mange andre sykliske prosesser som kan analyseres på lignende måter, f.eks. Otto-syklusen (vanlig bensinmotor) og Diesel-syklusen. For Otto-syklusen tilføres varmen ved konstant volum (forbrenning) og vi finner at det er kompresjonsforholdet (og ikke temperaturforholdet) som bestemmer den oppnåelige verdien av $|W|/|Q_H|$. En meget god behandling er gitt av Levenspiel (O. Levenspiel, *Understanding Engineering Thermo*, Prentice-Hall, 1996, sidene 268-273).

Eksempel 7.13 Kontroll av at entropi er en tilstandsfunksjon for ideell gass. Vi ser på et lukket system med 1 mol ideell gass og antar konstant varmekapasitet. Vi har da at $\gamma = C_p/C_V$ er konstant.

Tallverdier. Vi har at $T_1 = 300 \text{ K}$, $p_1 = 1 \text{ bar}$, $p_2 = 5 \text{ bar}$ og $\gamma = 1.4$ (som tilsvarer $C_p = 29.1 \text{ [J/mol K]}$ og $C_V = 20.8 \text{ [J/mol K]}$). Temperaturen $T_2 = 475 \text{ K}$ i slutttilstanden er den som oppnås ved en reversibel adiabatisk kompresjon (se prosess A).

Vi skal betrakte tre reversible prosesser som går mellom tilstandene 1 og 2:

Prosess A. Reversibel adiabatisk kompresjon fra initialtilstand (T_1, p_1) til slutttilstand (T_2, p_2) . Fra (2.24) har vi da at (merk at vi her ikke benytter oss av begrepet entropi)

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (7.18)$$

(innsatt tallverdier får vi her at $T_2 = 475 \text{ K}$.)

Prosess B. Denne består av to delprosesser

- (a) Reversibel isoterm kompresjon fra p_1 til p_2 ved T_1 , etterfulgt av
- (b) Oppvarming fra T_1 til T_2 ved konstant trykk p_2 .

Prosess C. Denne ligner på prosess B, men rekkefølgen på de to delprosessene er byttet om

- (a) Oppvarming fra T_1 til T_2 ved konstant trykk p_1 , etterfulgt av

(b) Reversibel isoterm kompresjon fra p_1 til p_2 ved temperatur T_2 .

Oppgave:

1. Beregn tilført arbeide og varme for de tre prosessene
2. Beregn entropiendringene og vis at entropi er en tilstandsfunksjon

Løsning. 1. Vi skal først beregne tilført arbeide og varme for de tre prosessene. Fra termodynamikkens 1.lov har vi

$$\Delta U = Q + W$$

der ΔU er lik for de tre prosessene siden indre energi er en tilstandsfunksjon er ΔU . For ideell gass er indre energi kun en funksjon av temperaturen, og vi finner

$$\Delta U = U_2 - U_1 = C_V(T_2 - T_1) = 20.8 \cdot (475 - 300) = 3640 \quad [J/mol]$$

Med andre ord er summen av tilført energi og arbeide lik $\Delta U = 3640 \quad [J/mol]$ for de tre prosessene.

Prosess A skjer adiabatisk og vi har at $Q_A = 0$ og arbeidet som må tilføres er da fra 1.lov gitt ved

$$W_A = \Delta U - Q_A = 3640 \quad [J/mol]$$

For **prosess B** skjer først (a) en isoterm ekspansjon der for ideell gass $dU = 0$ og vi får $dQ_a^{\text{rev}} = -dW^{\text{rev}} = pdV = -RTdp/p$. Denne etterfølges (b) av en isobar oppvarming der vi har at $dQ_b = C_p dT$. Total tilført varme blir

$$Q_B^{\text{rev}} = \underbrace{-RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1}}_{Q_{Ba}} + \underbrace{C_p(T_2 - T_1)}_{Q_{Bb}} = -4012 + 5094 = 1083 \quad [J/mol]$$

Arbeidet som må tilføres er

$$W_B = 3638 - 1083 = 2559 \quad [J/mol]$$

Årsaken til at vi trenger å tilføre mindre arbeide enn for prosess A er at kompresjonen foregår ved en lavere temperatur.

Tilsvarende fås for **prosess C**

$$Q_C = C_p(T_2 - T_1) - RT_2 \ln \frac{p_2}{p_1} = 5094 - 6354 = -1259 \quad [J/mol]$$

Her skjer kompresjonen ved en høy temperatur som er ugunstig slik at arbeidet blir større:

$$W_C = 3638 + 1259 = 4901 \quad [J/mol]$$

Resultatene er oppsummert i tabellen

	Q^{rev}	W^{rev}	ΔU	ΔS
Prosess A	0	3640	3640	0
Prosess B	1081	2559	3640	0
Prosess C	-1261	4901	3640	0

2. Disse tre prosessene var alle reversible og vi konkluderer altså med at Q^{rev} ikke er en tilstandsfunksjon. La oss nå sjekke om det kan være riktig at $\Delta S = \int dQ^{\text{rev}}/T$ er en tilstandsfunksjon.

Prosess A er adiabatisk så her gjelder naturligvis at

$$\Delta S_A = \int \frac{dQ^{\text{rev}}}{T} = 0$$

For **prosess B** har vi en isoterm kompresjon etterfulgt av en isobar oppvarming og vi får at

$$\Delta S_B = -R \ln \frac{p_2}{p_1} + C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (7.19)$$

Ved å sette inn for T_2/T_1 fra (7.18) og bruke at $\frac{\gamma-1}{\gamma} = \frac{R}{C_p}$ utleder vi at

$$\Delta S_B = 0$$

For **prosess C** fås tilsvarende

$$\Delta S_C = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} = 0$$

Vi har altså funnet for eksemplet at $\Delta S_A = \Delta S_B = \Delta S_C$ og vi konkluderer at for ideell gass er det riktig at entropien definert ved $dS = dQ^{\text{rev}}/T$ er en tilstandsfunksjon.

7.7 Andre metoder å innføre entropi på

Det finnes i alle fall tre forskjellige måter å innføre entropi på.

1. Postulere eksistensen av tilstandsfunksjonen entropi

Den ene måten er den vi har valgt dette kapitlet, nemlig å ganske enkelt postulere at entropien $dS = \delta Q^{\text{rev}}/T$ er en tilstandsfunksjon, og så vise at det i det minste stemmer overens med det vi kan beregne for ideell gass. Denne metoden er enkel, men noe utilfredsstillende fordi definisjonen av entropi virker noe umotivert.

2. Starte fra et mer “opplagt” postulat (klassisk termodynamikk)

Den klassiske (historiske) metoden er å starte fra et mer “opplagt” postulat, f.eks. fra *Lord Kelvins postulat* (som er en alternativ formulering av termodynamikkens 2. lov):

Det er umulig å ta varme fra et reservoar med uniform temperatur og overføre denne (fullstendig) til arbeide uten samtidig å endre tilstanden på et annet legeme.

(Her er ordet “fullstendig” er egentlig overflødig fordi hvis det ikke er noen endringer i tilstanden i noen legemer så må fra termodynamikkens 1. lov ha at all varme overføres til arbeide.) Kelvins’ postulat var basert på erfaringer fra varmekraftmaskiner og virker rimelig. For eksempel er det ganske opplagt at det ikke er mulig å ta varme ut av havet og overføre dette fullstendig til arbeide (hvis så var tilfelle så ville verdens energiproblemer være løst). Som nevnt kan man fra Kelvin’s postulat utlede at entropi er en tilstandsfunksjon og at den er gitt ved $dS = \delta Q^{\text{rev}}/T$. Man kan også fra Kelvin’s postulat utlede at for en varmekraftprosess er $|Q_C|/|Q_H| = T_C/T_H$ som leder til at den totale entropien er konstant for en reversibel prosess. Dessverre er disse utledningene, som går tilbake til arbeidet til Clausius i perioden 1850-1865 (han innførte også begrepet entropi), relativt omfattende (f.eks. går de over sidene 26-38 i Denbigh’s utmerkede bok (K. Denbigh, *The principles of chemical equilibrium*, Cambridge Press, 4th Ed, 1981)), og dette har ført til at de fleste idag foretrekker å starte direkte med å postulere entropifunksjonen.

3. Fra molekylær uorden (statistisk termodynamikk)

En tredje metode er å definere entropi ut fra sannsynligheten av den gitte tilstanden (graden av uorden) sett fra et molekylært synspunkt, men denne metoden krever kjennskap til statistisk mekanikk. Dette er utgangspunktet for fagområdet statistisk termodynamikk der man søker å utlede makroskopiske termodynamiske egenskaper ut fra et detaljert kjennskap oppførselen av molekylene. Det kan bemerkes at klassisk termodynamikk var (og er) en makroskopisk vitenskap, som ble utledet uavhengig av detaljene om stoffenes indre struktur. Fortsatt mener mange at det er “juks” å benytte vår viten om molekylene i utledningen av termodynamikken.

Uansett gir de tre metodene alle samme resultat, og viser forøvrig at det vi kan kalle den termodynamiske temperatur er identisk med temperaturen som er gitt fra ligningen for ideell gass.

7.8 Systemer med variabel sammensetning

Vi har over antatt at sammensetningen er konstant, men vi skal nå betrakte hva som vi skjer om vi blander strømmen med ulik sammensetning.

Vi betrakter en prosess der vi fra de rene komponenter ved T og p lager en blanding ved samme T og p . Molfraksjonen av hver komponent etter blandingen er x_i . Ved en slik blande-prosess skjer det generelt en endring av egenskapene. For å kvantifisere disse la oss innføre følgende notasjon

- V_i^* – volum av ren komponent i [m^3/mol]
- $\bar{V}_i$ – volum av komponent i i blandingen [m^3/mol]
- $V = \sum_i x_i \bar{V}_i$ – blandingens totale volum [m^3/mol]
- $\Delta_{\text{mix}} V = V - \sum_i x_i V_i^* = \sum_i (\bar{V}_i - V_i^*)$ – blandingsvolumet (volumendring ved blanding) [m^3/mol]

Alt gjelder ved en gitt T og p . Tilsvarende definisjoner gjelder for andre egenskaper som entalpi og entropi.

Generelt er $\Delta_{\text{mix}} V$ forskjellig fra null. For eksempel er $\Delta_{\text{mix}} V$ negativ når vi blander sammen vann og etanol. For en *ideell gassblanding* gjelder imidlertid at $V = \sum_i x_i V_i^*$ og det følger at

$$\Delta_{\text{mix}} V = 0$$

og det samme gjelder for en ideell væskeblanding.

7.8.1 Ideell blanding

For en **ideell blanding** (*ideal solution*) er både blandingsvolum og blandingsvarme lik null, dvs.

$$\bar{V}_i = V_i^* \quad \Rightarrow \quad \Delta_{\text{mix}} V = 0 \quad (7.20)$$

$$\bar{H}_i = H_i^* \quad \Rightarrow \quad \Delta_{\text{mix}} H = 0 \quad (7.21)$$

Dvs. vi har at entalpien for en komponent i blandingen er lik entalpien for ren komponent ved samme trykk og temperatur.

7.8.2 Blandingsentropi for ideell blanding

Men hva skjer med entropien? Erfaringsmessig er blanding en entydig irreversibel prosess (har du noensinne sett at luft magisk skiller seg slik at man får oksygen i den ene enden av rommet og nitrogen i den andre?). Så det er ingen tvil om entropiendringen ved blanding er positiv.

Vi ønsker å utlede blandingsentropien for en ideell blanding ved å se på tilfellet med **ideell gass**. En ideell gass kjennetegnes ved at hver komponent

i blandingen oppfører seg som om ingen andre komponenter var tilstede. I blandingen er partialtrykket av hver komponent lik $p_i = x_i p$, og ifølge (7.5) er entropien av komponent i ved dette trykket gitt ved

$$S_i(p_i) = S_i^*(p) - R \ln \frac{p_i}{p} = S_i^*(p) - R \ln x_i \quad [\text{J/molK}]$$

der $x_i = p_i/p$ er molfraksjonen av komponent i , og $S_i^*(p)$ er entropien av ren komponent i ved trykk p ,

Vi antar at entropien for komponent i i blandingen (som har totaltrykk p) er lik entropien for ren komponent i ved trykk $p_i = x_i p$, dvs. $\bar{S}_i(p) = S_i^(p_i)$.⁴*

Vi har da at

$$\bar{S}_i(p) = S_i^*(p) - R \ln x_i \quad [J/molK] \quad (7.22)$$

som for blandingen gir at

$$S(p) = \sum_i x_i \bar{S}_i(p) = \sum_i x_i S_i^*(p) - \underbrace{\sum_i x_i R \ln x_i}_{\Delta_{\text{mix}} S} \quad [\text{J/molK}] \quad (7.23)$$

Vi har derved utledet at blandingsentropien for en ideell blanding er

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad [\text{J/molK}] \quad (7.24)$$

Siden $\ln x_i$ er negativ gir (7.24) som forventet at entropien øker når vi blander sammen rene komponenter. Tilsvarende uttrykk gjelder for en ideell væskeblanding.⁵

Eksempel 7.14 For en to-komponent blanding med $x_1 = 0.3$ og $x_2 = 0.7$ er

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R(0.7 \cdot \ln 0.7 + 0.3 \cdot \ln 0.3) = 0.61R \quad [J/mol]$$

⁴ Dette er et uttrykk for **Gibbs teorem** og kan rettferdiggjøres ved at vi har en tenkt membran som er permeabel for *kun* komponent i , dvs. komponent i går igjennom membranen uten hindring mens alle andre komponenter holdes igjen. Hvis denne membranen utgjør vegg mellom blandingen og ren komponent i , vil ved likevekt partialtrykket og også entropien av komponent i være lik på begge sider av membranen. En mer rigorøs utledning av dette følger fra statistisk mekanikk (se f.eks. H.B. Callen, *Thermodynamics*, Wiley, 1960).

⁵ Inspirert av termodynamikken benytter man også innen kommunikasjonsteknikken begrepet entropi, definert tilsvarende (7.24) men med x_i erstattet av sannsynlighet. Informasjon er det negative av entropien, og ved kommunikasjon avtar alltid informasjonsinnholdet, dvs. entropien øker.

For en ekvimolar to-komponent blanding med $x_1 = x_2 = 0.5$ er

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R \cdot 2 \cdot 0.5 \cdot \ln 0.5 = 0.69R \quad [J/mol]$$

For en ekvimolar fem-komponent blanding med $x_i = 0.2$ er

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R \cdot 5 \cdot \ln 0.2 = 1.61R \quad [J/mol]$$

For en ekvimolar n_c -komponent blanding med $x_i = 1/n_c$, fås

$$\Delta_{\text{mix}}S = R \ln n_c \quad [J/mol]$$

som kan bli stor om vi har mange nok komponenter.

Kommentar. Det var overraskende for meg ved utarbeidelsen av dette avsnittet at den fundamentale ligningen (7.24) for ideell blandingsentropi, som faktisk er grunnlaget for alle reaksjons og damp/væske-likevektsberegninger, ofte forbigås i stillhet eller bare “settes opp” uten at man engang prøver å forklare hvor grunnleggende den er.

7.9 Likevekt og Gibbs energi

Man kan alltid bestemme likevektstilstanden ved å maksimere den totale entropien. Men ofte liker vi å bestemme likevektstilstanden ved en gitt verdi av T og p og da er det ofte hensiktsmessig å skrive likevektsbetingelsen på en annen form.

La oss betrakte et *lukket* system (ingen masseutveksling) der trykk p og temperatur T er uniform over det hele. Det eneste arbeidet skyldes eventuelle endringer i systemets volum. Det antas at systemets interaksjon med omgivelsene er reversibel. Dette betyr bl.a. at omgivelsene har samme trykk p og temperatur T som systemet. Men vi antar at det kan skje irreversible endringer innen systemet, f.eks. irreversible kjemiske reaksjoner. For systemet med omgivelser må fra termodynamikkens 2. lov alltid entropien øke,

$$dS + dS_{\text{sur}} \geq 0$$

der subskriptet S_{sur} refererer til omgivelsene (*surroundings*). La oss se på en kort periode der varmemengden dQ tilføres vårt system. For omgivelsene gjelder $dS_{\text{sur}} = \delta Q/T_{\text{sur}} = -\delta Q/T$ og vi har

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

(Her vil vi ikke generelt ha at $dS = \delta Q/T$ fordi det som nevnt kan skje irreversible endringer innen systemet). Vi innfører termodynamikkens 1. lov

$$dU = \delta Q + \delta W$$

der vi som nevnt antar at systemets interaksjon med omgivelsene er reversible slik at $\delta W = -pdV$, og vi får

$$TdS \geq \delta Q = dU + pdV$$

eller

$$\boxed{dU + pdV - TdS \leq 0} \quad (7.25)$$

Ulikheten må gjelde for alle tillatte endringer i systemet, og likhet vil kun holde idet vi når likevekt.

Ulikheten over gjelder for alle lukkede systemer (hvis vi ikke likevekt med omgivelsene blir forskjellen fra likhet bare enda større). En del interessante spesialtilfeller kan utledes.

Isolert system. I et isolert system er $dU = 0$ og $dV = 0$ og vi har at $dS \geq 0$, dvs. utleder som før at entropien alltid øker i et isolert system, og ved likevekt har vi at $dS = 0$.

Lukket system med konstant trykk og temperatur. Vi innfører tilstandsfunksjonen Gibbs energi definert ved

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad (7.26)$$

Vi har da at

$$dG = dU + pdV + Vdp - SdT - TdS$$

og med konstant temperatur og trykk ($dT = 0$ og $dp = 0$) kan ulikheten (7.25) skrives på formen

$$(dG)_{T,P} \leq 0$$

Dette betyr at alle irreversible prosesser som skjer ved konstant trykk og temperatur må være slik at Gibbs energi minker, og ved likevekt har vi at Gibbs energi har sin minimumsverdi, og vi må ha at

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (7.27)$$

7.10 Kjemisk likevekt

La oss anvende kriteriet over på kjemisk likevekt, dvs. vi antar at endringer i G skyldes at det skjer en kjemisk reaksjon.

La ξ [mol] være reaksjonsomfanget for reaksjonen. Da har vi ved likevekt at

$$(dG)_{T,P} = \Delta_r G \cdot d\xi = 0$$

der $\Delta_r G$ [J/mol] er endringen i Gibbs energi for reaksjonen ved T og p . Siden dette må gjelde for enhver verdi av $d\xi$ blir likevektbetingelsen

$$\Delta_r G = 0 \quad (\text{konstant } T \text{ og } p) \quad (7.28)$$

Her er

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \bar{G}_i \quad [\text{J/mol}]$$

der $\bar{G}_i = \bar{G}_i(T, P)$ er (partiell) Gibbs energi for komponent i i blandingen (det kalles også komponents kjemiske potensial og gis symbolet μ_i), og $\nu_i > 0$ er den støkiometriske koeffisienten for komponent i . Vi kan videre skrive

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$$

Ideell gass

Fordi entalpien er uavhengig av trykket for ideell gass, og fordi det ikke er noen blandingsentalpi for ideell gass har vi fra (7.21) og (7.9) at

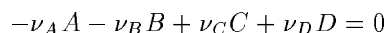
$$\bar{H}_i(T, P) = H_i^*(T, P) = H_i^\ominus(T) \quad (7.29)$$

der $H_i^\ominus(T) = H_i^*(T, p^\ominus)$ er entalpien av komponent i i standardtilstand ved temperatur T (dvs. som ren komponent ved trykk $p^\ominus = 1\text{ bar}$). Tilsvarende er fra (7.22) og (7.7) entropien av komponent i i blandingen

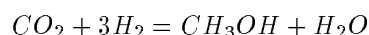
$$\bar{S}_i(T, p) = \underbrace{S_i^*(T, p)}_{S_i^\ominus(T) - R \ln(p/p^\ominus)} - R \ln \underbrace{x_i}_{p_i/p} = S_i^\ominus(T) - R \ln(p_i/p^\ominus) \quad (7.30)$$

der $S_i^\ominus(T) = S_i^*(T, p^\ominus)$ er entropien av komponent i i standardtilstanden ved temperatur T (dvs. som ren komponent ved trykk $p^\ominus = 1\text{ bar}$). Det siste leddet i (7.30) uttrykker entropiendringen ved å fra referansetrykket $p^\ominus$ til komponentens partialtrykk p_i .

La oss i det følgende betrakte reaksjonen



(For eksempel, reaksjonen



kan skrives på denne formen med $\nu_A = -1, \nu_B = -3, \nu_C = 1$ og $\nu_D = 1$). Endring i Gibbs energi ved reaksjonen er da (ved gitt T og p)

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \bar{G}_i = \underbrace{\sum_i \bar{H}_i}_{\Delta_r H} - T \underbrace{\sum_i \bar{S}_i}_{\Delta_r S} \quad [\text{J/mol}]$$

For ideell gass er fra (7.29)

$$\Delta_r H = \Delta_r H^\ominus$$

og fra (7.30) fås

$$\begin{aligned}\Delta_r S &= -\nu_A \bar{S}_A - \nu_B \bar{S}_B + \nu_C \bar{S}_C + \nu_D \bar{S}_D \\ &= \Delta_r S^\ominus - R \left(-\nu_A \ln \frac{p_A}{p^\ominus} - \nu_B \ln \frac{p_B}{p^\ominus} + \nu_C \ln \frac{p_C}{p^\ominus} + \nu_D \ln \frac{p_D}{p^\ominus} \right)\end{aligned}$$

Her gjelder for logaritmer at

$$n \ln a = \ln a^n \quad \text{og} \quad \ln a^n + \ln b^m = \ln(a^n b^m)$$

så dette kan skrives

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

Vi kan da skrive $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$ der

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$$

Ved kjemisk likevekt har vi at $\Delta_r G = 0$ og vi har likevektsbetingelsen

$$\Delta_r G^\ominus + RT \ln Q = 0 \quad (7.31)$$

Ved å innføre “likevektskonstanten” K definert ved

$$\boxed{\ln K \triangleq -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}} \quad (7.32)$$

kan likevektsbetingelsen skrives på formen $\ln Q = \ln K$ eller

$$\boxed{K = \frac{\left(\frac{p_C}{p^\ominus}\right)^{\nu_C} \left(\frac{p_D}{p^\ominus}\right)^{\nu_D}}{\left(\frac{p_A}{p^\ominus}\right)^{\nu_A} \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B}}} \quad (7.33)$$

Merk at $p^\ominus = 1$ bar er trykket i standardtilstanden. $\Delta_r G^\ominus$ er endringen i Gibbs energi for reaksjonen ved T . Likevektsbetingelsen på denne formen kalles ofte massevirkningsloven.

Samme uttrykk gjelder for reelle gasser, men med partialtrykk p_i erstattet av fugasitet f_i [bar].

Molfraksjonsbasis. Likevekten skrives noen ganger på molfraksjonsbasis. For ideell gas har vi at $x_i = p_i/p$ og likevektsbetingelsen (7.33) kan skrives

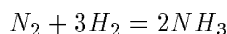
$$\frac{x_C^{\nu_C} x_D^{\nu_D}}{x_A^{\nu_A} x_B^{\nu_B}} = K \cdot \left(\frac{p^\ominus}{p}\right)^{\Delta \nu} \quad (7.34)$$

der $\Delta\nu = \nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B$ er moltallsendringen ved reaksjonen. Vi ser av dette at for en reaksjon med positiv moltallsendringen (f.eks. for reaksjonen $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ der $\Delta\nu = 2$) vil reaksjonen være favorisert (forskjøvet mot produkt) av lavt trykk, mens for en reaksjon med negativ moltallsendring (f.eks. for reaksjonen $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ der $\Delta\nu = -2$) vil reaksjonen være favorisert av høyt trykk.

Følgende eksempel er meget viktig og bør studeres nøye.

Eksempel 7.15 Likevekt for ammoniakksyntese.

Betrakt reaksjonen



Beregn standard entalpi, entropi, Gibbs energi samt likevektskonstanten for reaksjonen ved 298 K, 400K, 500K, 600K, 700K og 800K. Beregn likevektssammenstningen for en støkiometrisk blanding ved 700 K ved totaltrykk 100 bar, 200 bar og 300 bar.

Anta ideell gass, konstant varmekapasitet og følgende data:

	$C_p^\ominus$ [J/K, mol]	$\Delta_f H^\ominus(298)$ [kJ/mol]	$\Delta_f G^\ominus(298)$ [kJ/mol]
$H_2(g)$	28.82	0	0
$N_2(g)$	29.13	0	0
$NH_3(g)$	35.06	-46.11	-16.41

Løsning. Standard reaksjonsentalpi ved 298 K

$$\Delta_r H^\ominus(298) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\ominus = 2 \cdot (-46.11) - 1 \cdot 0 - 3 \cdot 0 = -92.22 \text{ [J/mol]}$$

Tilsvarende

$$\Delta_r G^\ominus(298) = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\ominus = 2 \cdot (-16.41) - 1 \cdot 0 - 3 \cdot 0 = -32.82 \text{ [J/mol]}$$

som gir

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\ominus(298) &= \frac{\Delta_r H^\ominus(298) - \Delta_r G^\ominus(298)}{298} \\ &= \frac{-92.22 \cdot 10^3 - (-32.82) \cdot 10^3}{298} = -199.3 \text{ [J/mol K]} \end{aligned}$$

Videre antas endringen i varmekapasitet ved reaksjonen

$$\Delta_r C_p^\ominus = \sum_i \nu_i C_{p,i}^\ominus = 2 \cdot 35.06 - 1 \cdot 28.82 - 3 \cdot 29.13 = -46.09 \text{ [J/mol K]}$$

å være konstant, og vi får ved andre temperaturer

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^\ominus(T) dT = \Delta_r H^\ominus(298) + \Delta_r C_p^\ominus \cdot (T - 298)$$

$$\Delta_r S^\ominus(T) = \Delta_r S^\ominus(298) + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p^\ominus(T)}{T} dT = \Delta_r S^\ominus(298) + \Delta_r C_p^\ominus \cdot \ln \frac{T}{298}$$

$$\Delta_r G^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(T) - T \Delta_r S^\ominus(T)$$

Likevektskonstanten er definert som

$$K(T) = e^{-\frac{\Delta_r G^\ominus(T)}{RT}}$$

Dette gir

T [K]	$\Delta_r H^\ominus(T)$ [J/mol]	$\Delta_r S^\ominus(T)$ [J/mol K]	$\Delta_r G^\ominus(T)$ [J/mol]	$K(T)$ [-]
298	-92220	-199.3	-32820	$5.70 \cdot 10^5$
400	-96291	-212.9	-11763	34.42
500	-101530	-223.2	10060	0.088
600	-106140	-231.6	32811	0.0014
700	-110750	-238.7	56334	$6.25 \cdot 10^{-5}$
800	-115360	-244.8	80518	$5.50 \cdot 10^{-6}$

Ved likevekt gjelder for ideell gass som vist i (7.33) at

$$K = \frac{\left(\frac{p_{NH_3}}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{p_{N_2}}{p^\ominus}\right) \left(\frac{p_{H_2}}{p^\ominus}\right)^3}$$

der $p^\ominus = 1$ bar og partialtrykket er definert ved

$$p_i = x_i p = \frac{n_i}{n_{tot}} p$$

Anta at det i utgangspunktet var 1 mol N_2 og 3 mol H_2 (basis) og at reaksjonsomfanget er ξ . Da gjelder at

$$n_{N_2} = 1 - \xi; \quad n_{H_2} = 3 - 3\xi; \quad n_{NH_3} = 2\xi$$

$$n_{tot} = n_{N_2} + n_{H_2} + n_{NH_3} = 4 - 2\xi$$

Dette gir en ligning med en ukjent, og vi itererer nå på reaksjonsomfanget ξ inntil de beregnede partialtrykk (dvs. verdien av Q) stemmer med likevektskonstanten K . Vi finner ved de tre trykkene ved 700 K:

$p[\text{bar}]$	$\xi[\text{mol}]$	x_{N_2}	x_{H_2}	x_{NH_3}
100	0.298	0.206	0.619	0.175
200	0.428	0.182	0.546	0.272
300	0.505	0.166	0.497	0.338

Vi finner som forventet at reaksjonen til ammoniakk favoriseres av høyt trykk. Reaksjonen er eksoterm så likevekten mot ammoniakk favoriseres av lav temperatur, men vi opererer likevel ved høy temperaturen for at reaksjonen skal gå tilstrekkelig raskt (dvs. slik at vi nærmer oss likevektssammensetningen).

Kommentar. Følgende Matlab-kode ble benyttet til beregningene:

% Matlab kommando som itererer og finner likevektssammensetningen

```
z = fzero('nh3eq',0.1)
```

% her maa vi paa forhaand ha lagret folgende matlab-fil (nh3eq.m)

```
function z=f(x)
p=200;           % p = 200 bar
nn2=1-x;
nh2=3-3*x;
nnh3=2*x;
ntot=nn2+nh2+nnh3;
xn2=nn2/ntot
xh2=nh2/ntot
xnh3=nnh3/ntot
pn2=p*xn2;
ph2=p*xh2;
pnh3=p*xnh3;
Q = (pnh3^2 / (pn2 * ph2^3));
K=6.25*0.00001;   % T= 700 K
z=Q-K;
```

7.11 Tilgjengelig arbeide og eksergi

Kommer ikke med i denne omgang.... Men kort fortalt er eksergien den del av energien som kan omsettes til arbeide. Det resterende kalles anergien.

7.12 Termodynamikkens fundamentale ligning og totale differensialer

For et lukket system som er i (intern) likevekt har vi fra (7.25) at

$$\boxed{dU = TdS - pdV} \quad (7.35)$$

Dette er et meget viktig uttrykk og kalles den fundamentale ligningen (*the fundamental equation*). Det er her utledet under antagelse at

interaksjonen med omgivelsene er reversibel, men siden alle variablene her er tilstandsfunksjoner, gjelder (7.35) generelt også for reelle prosesser.

Fra (7.35) og definisjonene av entalpi ($H = U + pV$) og Gibbs energi ($G = H - TS$) følger videre at

$$dH = TdS + VdP \quad (7.36)$$

$$dG = Vdp - SdT \quad (7.37)$$

Ved å betrakte disse som totale differensialer og så ta partiell deriverte kan man utlede mange uttrykk som brukes mye i termodynamikken. F.eks. kan det totale differensialet av U med S og V som uavhengige variable skrives

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS$$

og en sammenligning med (7.35) gir følgende eksakte sammenhenger

$$p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S ; \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (7.38)$$

som av og til kalles de termodynamiske definisjoner av trykk og temperatur 9de stemmer heldigvis med våre opprinnelige definisjoner som vi f.eks. har brukt i ideell gasslov). Tilsvarende kan man utlede mange andre sammenhenger mellom de ulike partiell deriverte (som nok har synes som mysterier for mang en stakkars student).

Det var forøvrig den amerikanske fysikeren Josiah Williard Gibbs (1839-1903) som på slutten av 1800-tallet brukte termodynamikkens grunnleggende lover (postulater) til å utlede de fleste av disse sammenhengene. Han studerte spesielt likevekter i multikomponent-systemer og la det teoretiske grunnlaget for kjemisk termodynamikk. Han var en teoretiker og arbeidet stort sett helt for seg selv, men hans arbeider har i ettertid hatt enorm praktisk betydning.

Alternativ utledning av reversibelt akselarbeide

Siden uttrykkene over involverer tilstandsvariable gjelder de enhver prosess mellom de samme tilstander, dvs. også for åpne prosesser. For å illustrere dette la oss bruke (7.36) til å utlede det reversible akselarbeidet for en åpen prosess. Vi setter opp energibalansen for en reversibel prosess i et åpent system,

$$dH = \delta Q^{\text{rev}} + \delta W_s^{\text{rev}} = TdS + \delta W_s^{\text{rev}}$$

og ved å sammenligne dette uttrykket for dH med (7.36) utledes at

$$\delta W_s^{\text{rev}} = Vdp$$

Dette stemmer med det vi fant tidligere (side 114) uten å gå veien om entropi.

7.13 Flere oppgaver

Øving 7.1 *Et fluid trykkavspennes over en ventil fra 3 bar til 2 bar i en kontinuerlig prosess.*

- (a) *Forklar hvorfor entalpien er konstant (hvilke antagelser må gjøres)*
- (b) *Er entalpien konstant om hastigheten er endret?*
- (c) *Er prosessen reversibel? Er entropien konstant?*

Øving 7.2 (a) *En oppfinner påstår å ha laget en maskin som tar varme ved 200°C og tar ut 50% som arbeide. Er dette mulig? (Tips: Beregn teoretisk kjøletemperatur)*

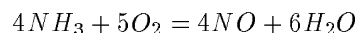
(b) *Er en reversibel prosess i likevekt? Hva er entropiendringen for en reversibel prosess?*

Øving 7.3 *500 mol/s av et produkt (P) lages ved en sterk eksoterm reaksjon med $\Delta_r H^{\ominus} = -200 \text{ kJ/mol P}$. To alternativer prosesser er utviklet*

1. *En gassfasereaksjon som foregår ved 300°C .*
2. *En væskefasereaksjon som foregår ved 150°C .*

Hvilket alternativ vil du foretrekke dersom det er ønskelig å utnytte varmen til å produsere arbeide? (For å begrunne svaret kan du beregne det maksimale arbeidet som kan tas ut dersom vi har tilgjengelig kjøling ved 15°C).

Øving 7.4 *Betrakt gassfasereaksjonen*



(a) *Beregn standard entalpi, entropi, Gibbs energi samt likevektskonstanten for reaksjonen ved 298K og 940°C .*

(b) *Beregn likevektssammensetningen ved 940°C og trykk 8 bar når føden består av 10 mol-% ammoniakk, 18 mol-% oksygen og 72 mol-% nitrogen.*

(c) *Hva er fødetemperaturen dersom reaktoren opererer adiabatisk?*

8

Dynamiske systemer

Vi skal her kvantifisere det kjente faktum om at “ting tar tid”. Dette kapitlet kommer spesielt til nytte for dynamisk simulering og for prosessregulering.

8.1 Dynamiske balanser

Vi betrakter et system avgrenset med en grenseflate (kontrollvolum). La B være beholdning av en gitt størrelse innen systemet. Fra (3.4) kan den generelle balanseligningen pr. tidsenhet kan skrives

$$\boxed{\frac{dB}{dt} = \dot{B}_{\text{inn}} - \dot{B}_{\text{ut}} + \dot{B}_{\text{dannet}} - \dot{B}_{\text{tapt}}} \quad (8.1)$$

For konserverte størrelser (masse og energi) er $\dot{B}_{\text{dannet}} = 0$ og $\dot{B}_{\text{tapt}} = 0$.

Tidligere har som oftest antatt at $dB/dt = 0$, dvs. vi har betraktet en stasjonær prosess. I dette kapitlet skal vi se spesielt på det **dynamiske** tilfellet hvor $dB/dt \neq 0$.

Dynamiske balanser, der endringen av beholdningene av masse etc., varierer med tid er nødvendige for å beskrive tidsforløpet av en satsvis prosess, og for å skrive hva som skjer under transienter for en kontinuerlig prosess.

8.2 Tidskonstanten τ for treghet

Vi ønsker å kvantifisere uttalelsen “ting tar tid” ved å definere tidskonstanten τ .

La oss betrakte et system som initielt er “i ro”, dvs. det er i en stasjonær tilstand der $dB/dt = 0$ for alle variable B . Vi antar det skjer en sprangvis endring i en variabel (en “sprangforstyrrelse”) som tar systemet vekk fra denne stasjonære tilstanden. Systemet vil nå gå mot en ny stasjonær tilstand og vi definerer tidskonstanten τ som den tiden det tar for en variabel å foreta 63%

(mer presist en fraksjon $1 - e^{-1} = 1 - 0.37 = 0.63$) av den totale endringen mellom de to stasjonære tilstandene.

Hvorfor lar vi ikke tidskonstanten være den tiden det tar å foreta hele (100%) av endringen? Det skyldes at det vanligvis vil ta uendelig lang tid før man kommer eksakt til slutt-tilstanden.

8.3 Sprangrespons for 1. ordens system

Hvis vi kun har 1 balanseligning får vi kun 1 differensialligning. I mange tilfeller (i alle fall etter linearisering) kan denne skrives på formen

$$\boxed{\frac{dy}{dt} = -\frac{y}{\tau} + b; \quad y(0) = y_0} \quad (8.2)$$

hvor τ og b er konstanter. Som oftest beskriver dette et system som er “i ro” frem til $t = 0$, dvs. $dy/dt = 0$ for $t < 0$ og ved $t = 0$ skjer det så en sprangvis endring i f.eks. konstanten b .

Løsning av den lineære differensialligningen (8.2) gir (f.eks. ved separasjon av variable; $dy/(y - b\tau) = -dt/\tau$)

$$y(t) = y(0)e^{-t/\tau} + \underbrace{b\tau}_{=y(\infty)} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (8.3)$$

der vi får at $y(\infty) = b\tau$ siden $e^{-t/\tau} \rightarrow 0$ når $t \rightarrow \infty$.

Løsningen kan ekvivalent skrives i form av “avviksvariable”

$$\Delta y(t) \triangleq y(t) - y(0) \quad (8.4)$$

Litt algebra gir

$$\boxed{\underbrace{\Delta y(t)}_{y(t)-y(0)} = \underbrace{\Delta y(\infty)}_{y(\infty)-y(0)} (1 - e^{-t/\tau})} \quad (8.5)$$

(det anbefales at man prøver å huske denne). Her er leddet $1 - e^{-t/\tau}$ som funksjon av den dimensjonsløse tiden t/τ gitt ved

t/τ	$1 - e^{-t/\tau}$	
0	$1 - e^0 = 0$	
0.1	$1 - e^{-0.1} = 0.095$	
1	$1 - e^{-1} = 0.63$	63% av endring nås etter tiden $t = \tau$
2	$1 - e^{-2} = 0.86$	
3	$1 - e^{-3} = 0.95$	
4	$1 - e^{-4} = 0.98$	98% av endring nås etter tiden $t = 4\tau$
∞	$1 - e^{-\infty} = 1$	

Vi har altså at 63% av endringen nås etter tiden τ . Vi har også at tangenten til responsen i tiden $t = 0$ går igjennom punktet $(\tau, y(\infty))$. Det kan enkelt vises matematisk siden

$$\frac{dy}{dt} = \left(-\frac{y(0)}{\tau} + \frac{y(\infty)}{\tau} \right) e^{-t/\tau} \Rightarrow \left(\frac{dy}{dt} \right)_{t=0} = \frac{y(\infty) - y(0)}{\tau} \quad (8.6)$$

Dette betyr at responsen $y(t)$ ville krysse sluttverdien $y(\infty)$ etter tiden τ om den fortsatte uforandret.

8.4 Tidskonstant for konsentrasjonsendring i tank

Betrakt en kontinuerlig prosess der en strøm q [m^3/s]¹ med konsentrasjon c_i [$\text{mol A}/\text{m}^3$] tilføres en tank med perfekt omrøring. Strømmen som forlater tanken har strømmengde q [m^3/s] og konsentrasjon c [$\text{mol A}/\text{m}^3$]. Vi antar perfekt blanding i tanken slik at til enhver tid er konsentrasjonen i tanken er lik den i utstrømmen, c . Intuitivt, dvs. for $t < 0$, er systemet i ro (dvs. i en stasjonær tilstand) slik at vi har at $c = c_i$. Vi skal nå betrakte responsen til en konsentrasjonsendring, dvs. ved $t = 0$ skjer det en sprangøkning i c_i .

Tankens volum V antas konstant og vi antar at tettheten er uavhengig av sammensetning. Massebalansen gir da at $q = q_i$ ved ethvert tidspunkt.

Vi skal nå sette opp en balanseligning for massen av komponent A [$\text{mol A}/\text{s}$]. Kontrollvolumet omfatter tanken og beholdningen er da $B = cV$ [mol

¹ Vi bruker her q istedet for V for å angi volumstrøm for å unngå sammenblanding med volumet V . Generelt unngår man ofte prikknotasjon $\dot{B}$ i dynamiske ligninger for å unngå sammenblanding med den deriverete dB/dt .

A]. Siden det ikke skjer noen reaksjon er molmengde av A en konserverte størrelse og balanseligningen $dB/dt = \dot{B}_{\text{inn}} - \dot{B}_{\text{ut}}$ gir

$$\boxed{\frac{d}{dt}(cV) = q_i c_i - qc} \quad [\text{mol A/s}] \quad (8.7)$$

Her er V konstant og vi får

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{q}{V}c + \frac{q}{V}c_i$$

Hvis vi antar at $q_i = q$ er konstant kan dette skrives på standard form i (8.2) med

$$y = c; \quad b = \frac{qc_i}{V}; \quad \boxed{\tau = \frac{V}{q}}$$

Her er V/q [s] lik oppholdstiden for masse i systemet, dvs. tidskonstanten er lik oppholdstiden i dette tilfellet.

8.5 Noen flere eksempler på 1. ordens systemer

Eksempel 8.1 Massebalanse for badekar uten propp.

Dette eksemplet er en fortsettelse av eksempel 3.2 på side 3.2), men vi skal her anta at påfylling skjer med proppen ute.

Vi betrakter et badekar med væskevolum V [m^3] som forutsetningsvis er mindre enn badekarets totale volum V_{tot} . Vi antar at vi har et rektangulært badekar der $V = Ah$ der A [m^2] er karets grunnflate og h [m] er væskehøyden. Videre vil vi anta at tettheten ρ er konstant.

Kontrollvolumet (grenseflaten) for systemet er hele badekaret, beholdningen av den konserverte størrelsen (her $m = \rho V$ [kg]). Siden masse er en konserverte størrelse har vi da at

$$\boxed{\frac{dm}{dt} = \dot{m}_{\text{inn}} - \dot{m}_{\text{ut}}} \quad [\text{kg/s}] \quad (8.8)$$

der $\dot{m}_{\text{inn}} = q_{\text{inn}}\rho$ og $\dot{m}_{\text{ut}} = q_{\text{ut}}\rho$. Tettheten kan da forkortes bort og vi får en "volumbalanse" [m^3/s]

$$\frac{dV}{dt} = q_{\text{inn}} - q_{\text{ut}} \quad [\text{m}^3/\text{s}] \quad (8.9)$$

Denne ligningen beskriver altså volumendringen i et badekar som fylles eller tømmes. Med proppen i har vi at $q_{\text{ut}} = 0$ og prosessen er rent "integrerende".

Men vi skal her betrakte tilfellet der proppen er ute. Vi har da at q_{ut} være en funksjon av mengde vann i badekaret, dvs. q_{ut} øker når væskehøyden h øker. Vi har²

$$\text{Turbulent strømming utløp: } q_{\text{ut}} = k_t \sqrt{h}$$

$$\text{Laminær strømming utløp: } q_{\text{ut}} = k_l h$$

Sannsynligvis er strømningsbildet turbulent, men la oss for enkelthets skyld anta laminær strømming.

Laminær strømming. Innsatt $V = Ah$ blir "volumbalansen"

$$\frac{d(Ah)}{dt} = A \frac{dh}{dt} = q_{\text{inn}} - k_l h \quad [m^3/s] \quad (8.10)$$

Dette er en 1.ordens differensialligning for $h(t)$. Vi omordner ligningen (separasjon av variable) til

$$A \frac{dh}{q_{\text{inn}} - k_l h} = dt$$

Dersom q_{inn} er konstant kan den enkelt integreres fra $t = 0$ og $h = 0$ til t og h og vi får

$$h(t) = \frac{q_{\text{inn}}}{k_l} \left(1 - e^{-\frac{k_l t}{A}} \right) \quad (8.11)$$

Dette er altså en situasjon hvor vi fyller badekaret med proppen ute. Vi finner at $h(t)$ øker med tiden, mest til å begynne med, men så gjør det økte nivået at mer begynner det å renne mer ut, og økningen stopper opp og vi vil til slutt (for $t \rightarrow \infty$) komme til et balansepunkt (stasjonært punkt) hvor $q_{\text{ut}} = q_{\text{inn}}$ og h ikke lenger øker. Den stasjonære verdien, som vi her kaller h^* , kan bestemmes ved å sette inn $t = \infty$. Eksponentialleddet er da 0 og (8.11) gir

$$h^* = h(\infty) = \frac{q_{\text{inn}}}{k_l} \quad (8.12)$$

Stasjonær massebalanse. Vi kan utlede (8.12) enklere ved å ta utgangspunkt i den stasjonære massebalansen. Vi får $\dot{m}_{\text{inn}} = \dot{m}_{\text{ut}} [kg/s]$, som i vårt tilfelle med antagelse om konstant tetthet gir $q_{\text{inn}} = q_{\text{ut}}$. Her har vi at $q_{\text{ut}} = k_l h$ og (8.11) følger.

Tidskonstanten. Fra (8.11) er tidskonstanten $\tau = A/k_l$. Men her er $q_{\text{ut}} = k_l h$ og det følger at

$$\tau = \frac{Ah}{q_{\text{ut}}} = \frac{V}{q_{\text{ut}}}$$

² Strømmingen ut av badekaret drives av trykkfallet over utløpet som er $p - p_0 = \rho gh$, og det spiller videre en rolle om hvorvidt strømmingen er turbulent eller laminær. Dette behandles i fluidmekanikken.

som er lik oppholdstiden for badekaret. (Men for at du ikke skal tro at tidskonstanten alltid er lik oppholdstiden, så kan det nevnes at for turbulent strømming er tidskonstanten lik det dobbelte av oppholdstiden; dette kan vises ved at vi lineariserer leddet $k_t\sqrt{h}$).

8.6 Dynamisk energibalanse

Vi neglisjerer bidrag fra kinetisk og potensiell energi. Energibalansen (5.8 blir på differensiell form

$$\boxed{\frac{dU}{dt} = \dot{H}_{\text{inn}} - \dot{H}_{\text{ut}} + \dot{Q} - p_{ex} \frac{dV}{dt} + \dot{W}_s} \quad [\text{J/s}] \quad (8.13)$$

Her i de fleste tilfeller leddet $p_{ex}dV/dT$ neglisjerbart.

Eksempel 8.2 Dynamikk for oppvarming av kokeplate. La oss betrakte en kokeplate med masse $m = 1 \text{ kg}$, spesifikk varmekapasitet $c_V = 0.5 \text{ [kJ/kg, K]}$. Kokeplaten tilføres en effekt på $\dot{Q}_1 = 2000 \text{ W}$ og varmetapet fra kokeplaten er gitt ved $UA(T - T_o)$ hvor $T_o = 290 \text{ K}$ er omgivelsenes temperatur, $A = 0.04 \text{ m}^2$ og U er varmegjennomgangskoeffisienten. Med kokeplaten på vil $T \Rightarrow 1000 \text{ K}$ når $t \rightarrow \infty$ (ikke prøv dette hjemme!). Hvor er tidskonstanten for oppvarmingen av kokeplaten (definert som den tid det tar for å oppnå 63% av temperaturendringen)?

Løsning. Dette er et lukket system uten arbeide. Energibalansen blir ³.

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q}$$

Her er det to bidrag til tilført varme $\dot{Q}$, nemlig fra elektrisk effekt og fra varmetap, dvs.

$$\dot{Q} = \dot{Q}_1 - UA(T - T_o)$$

Indre energi for et fast stof er kun en funksjon av temperaturen og vi har at $dU/dt = C_V dT/dt = mc_V dT/dt$. Energibalansen gir da

$$mc_V \frac{dT}{dt} = \dot{Q}_1 - UA(T - T_o) \quad (8.14)$$

For å bestemme koeffisienten U la oss bruke opplysningen om at i stasjonær tilstand er $T = 1000 \text{ K}$. Den stasjonære varmebalansen blir $0 = \dot{Q}_1 - UA(T - T_o)$ of vi finner

$$U = \frac{2000}{0.04(1000 - 290)} = 70.4 \quad [\text{W/m}^2]$$

³ Vi har her den litt uheldige situasjon at samme symbol U representerer både varmegjennomgangskoeffisient og indre energi, men forsøk å ikke bli forvirret av den grunn.

Vi vil anta at U er konstant under oppvarmingen (som neppe er riktig men vi har ikke noe annet å gå ut fra).

Den dynamiske energibalansen (8.14) er da en lineær 1.ordens differensial-ligning som kan skrives er på standard form

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{T}{\tau} + b \quad (8.15)$$

hvor i vårt tilfelle tidskonstanten er

$$\tau = \frac{mc_V}{UA} = 177.5 \quad [s]$$

og

$$b = \frac{Q + UAT_o}{mC_V}$$

Vi finner med andre ord at der tar tiden $t = \tau = 177.5$ s for å oppnå 63% av endringen i kokeplatens temperatur. (Tidskonstanten virker liten. Dette kan forklares med at U sannsynligvis er mindre til å begynne med og øker når luften kommer i bevegelse når temperaturen blir høy.)

Eksempel 8.3 Dynamikk for temperaturendring i blandetank.

Betrakt en kontinuerlig prosess der en væskestrøm på 1 kg/s "mellomlagres" på en tank på 1.2 m³ før den sendes videre (tanken er der for å ha litt å gå på hvis det skulle skje noe). Tettheten av væsken er 1000 kg/m³. Det kan antas perfekt blanding i tanken. Innstrømmen er konstant (1 kg/s) og volumet (massen) i tanken antas konstant.

Prosessens opereres stasjonært og temperaturen inn på tanken er 50°C og temperaturen på strømmen ut er 50°C (så det er ikke noe varmetap). Plutselig endres temperaturen på innstrømmen til 60°C (dette kalles et "sprang"). Temperaturen ut vil etter hvert også nå 60°C, men det vil ta en viss tid. Spørsmålet er: Hvor stor er tidskonstanten, dvs. hvor lang tid tar det før temperaturen i tanken (og i utstrømmen) har øket med $0.63 \cdot 10 = 6.3^\circ$ til 56.3°C?

Løsning. Siden massen i tanken er konstant sier massebalansen bare at $\dot{m}_{ut} = \dot{m}_{inn} = 1$ kg/s.

Energibalansen for tanken blir

$$\frac{dU}{dt} = H_{inn} - H_{ut} \quad [J/s]$$

Her er $dU/dt = mc_V dT/dt$ hvor c_V [J/kg, K] er spesifikk varmekapasitet. Videre er

$$H_{inn} - H_{ut} = \dot{m}_{inn} h_{inn} - \dot{m}_{ut} h_{ut} = \dot{m}_{inn} (h_{inn} - h_{ut} = \dot{m}_{inn} C_p (T_{inn} - T))$$

hvor vi har antatt perfekt omrøring slik at $T_{\text{ut}} = T$. Dette er en væske så vi gjør liten feil med å anta $c_V \approx C_p$. Energibalansen blir da

$$mC_p \frac{dT}{dt} = \dot{m}_{\text{inn}} C_p (T_{\text{inn}} - T)$$

Vi kan forkorte bort C_p og omforme lifningen til å bli på standard form i (8.15) med tidskonstant

$$\tau = \frac{m}{\dot{m}_{\text{inn}}} = \frac{\rho V}{\dot{m}_{\text{inn}}} = \frac{1000 \cdot 1.2}{1} = 1200 \quad [\text{s}]$$

Det vil med andre ord ta $1200\text{s} = 20\text{ min}$ før utstrømmens temperatur er 56.3°C (det vil ta uendelig lang tid før den er 60°C). Merk at tidskonstanten her er lik **oppholdstiden**. Det er typisk for endringer i både konsentrasjon og temperatur for en blandetank uten reaksjon eller oppvarming.

9

Litt reaksjonskinetikk

Her er litt om reaksjonskinetikk og dynamiske balanser for systemer med reaksjon. Det er dessverre ufullstendig, og det vises til kompendiet utarbeidet av Edd Blekkan for mer detaljer.

9.0.1 Balanseligningen

La n_A [mol] være beholdningen (mengden) av komponent A innenfor et gitt kontrollvolum. Da er pr. tidsenhet

$$d\text{Beholdning}/dt = dn_A/dt \quad [\text{mol A/s}]$$

Hvis $\dot{n}_{A,inn}$ og $\dot{n}_{A,ut}$ [mol A /s] er strømmengden inn og ut av A, blir da molbalansen for komponent A pr. tidsenhet [mol A/s]

$$\boxed{\frac{dn_A}{dt} = \dot{n}_{A,inn} - \dot{n}_{A,ut} + G_A} \quad (9.1)$$

der G_A [mol A dannet/s] er (netto) mengde A som dannes ved reaksjon pr tidsenhet. Merk at G_A er *negativ* i dette tilfellet siden A fjernes ved reaksjonen.

bf Kommentar. Merk at alle komponentbalansene [mol] skal summere til den totale massebalanse [kg] når man tar hensyn til molvektene for komponentene, fordi

$$m = \sum_i M_i n_i \quad [kg]$$

der M_i [kg/mol] er molvekten for komponent i .

9.0.2 Dannet ved reaksjon og reaksjonshastigheten

Mengde dannet ved reaksjon, G_A , kan som tidligere vist uttrykkes ved f.eks. reaksjonsomfanget eller omsetningsgraden. Her skal vi imidlertid se på en noe mer fundamental måte å bestemme den på nemlig fra reaksjonskinetikken (reaksjonshastigheten).

Reaksjonshastigheten. For et kontrollvolum med perfekt blanding kan vi skrive

$$G_A = r_A V$$

der r_A [mol A reagent/s m³] er *reaksjonshastigheten*, som er hastigheten av dannelsen av komponent A pr volumenhet (hvis det ikke er perfekt blanding må vi integrere over kontrollvolumet, $G_A = \int r_A dV$). Merk at dette betyr at det omsettes dobbelt så mye A hvis reaktorvolumet fordobles. Reaksjonshastigheten avhenger generelt av konsentrasjon og temperatur, og den spesifikke formen avhenger av hva slags reaksjonsmekanisme man har

For eksempel for en 1.ordens reaksjon ($A \rightarrow \text{produkter}$) har vi når vi regner på konsentrasjonsbasis

$$(-r_A) = k(T)c_A \quad [\text{mol A/m}^3 \text{ s}] \quad (9.2)$$

hvor k [1/s] er hastighetskonstanten og c_A [mol A/ m³] er konsentrasjonen. Som antydnet antas hastighetskonstanten k kun å avhenge av temperaturen.

For høyere ordens reaksjoner vil k være benevnt hvis vi regner på konsentrasjonsbasis. For eksempel for en 2.ordens reaksjon med

$$(-r_A) = kc_A^2 \quad [\text{mol A/m}^3, \text{ s}] \quad (9.3)$$

har hastighetskonstanten k enheten [m³/mol A s].

Flere reaksjoner og komponenter. Hvis det er flere reaksjoner er det som tidligere mest hensiktsmessig å betrakte reaksjonshastigheten r_j [mol/s m³] for hver uavhengige reaksjon (definert som hvor antall mol som omsettes ved reaksjonen pr. s og m³). Vi har da at den totale reaksjonshastigheten for en vilkårlig komponent A er lik summen av det som reagerer ved alle reaksjonene, dvs.

$$r_A = \sum_j \nu_{A,j} r_j \quad (9.4)$$

der $\nu_{A,j}$ som før er støkiometrisk koeffisient for komponent A i reaksjon j . Merk også at reaksjonsomfanget for en gitt reaksjon er lik $\xi_j = \int r_j dV$.

Eksempel 9.1 La oss som eksempel betrakte reaksjonen $A \rightarrow 2B$ med reaksjonshastighet r [mol/m³ s]. Massebalansen for de to komponentene i en reaktor med volum V med perfekt blanding blir da

$$\frac{dn_A}{dt} = \dot{n}_{A,inn} - \dot{n}_{A,ut} + (-1)rV$$

$$\frac{dn_B}{dt} = \dot{n}_{B,inn} - \dot{n}_{B,ut} + 2rV$$

Andre enheter. Reaksjonshastigheten kan uttrykkes i andre enheter, f.eks. på molbasis. Vi har (dette er nærmest en definisjon)

$$G_A = (-r_A)V = (-\hat{r}_A)n \quad [\text{mol A/s}]$$

der $\hat{r}_A$ [mol A reagert/s mol] er på molbasis. For en 1.ordens reaksjon gir dette

$$(-\hat{r}_A) = k \cdot x_A \quad [\text{mol A/mol, s}]$$

der $x_A = c_A V/n$ er molfraksjonen og k [1/s] er den samme hastighetskonstanten som i (9.2).

For en 2.ordens reaksjon fås ikke den samme tallverdien for hastighetskonstanten. Anta at $(-r_A) = k c_A^2$ [mol A / m³, s]. Da får vi

$$(-\hat{r}_A) = \hat{k} x_A^2 \quad [\text{mol A/mol, s}] \quad (9.5)$$

der $\hat{k} = kn/V$ har enheten [1/s].

9.0.3 Satsreaktor (Reaksjon i begerglass)

La oss betrakte en satsvis reaktor (batchreaktor) uten masseutveksling (lukket system). Balanseligningen for molmengden av en komponent i et lukket system kan generelt skrives

$$\frac{d}{dt} \text{Beholdning} = \underbrace{(\text{Netto})\text{dannet ved reaksjon}}_{\text{Pr. tidsenhet}} \quad [\text{mol A/s}] \quad (9.6)$$

For komponent A er beholdningen $n_A = c_A V$ [mol A] og vi skriver mengde dannet (generert) ved reaksjon på formen $G_A = r_A V$ [mol A /s]. Vi får

$$\frac{d(c_A V)}{dt} = r_A V \quad [\text{mol A/s}] \quad (9.7)$$

og hvis volumet er konstant

$$\boxed{\frac{dc_A}{dt} = r_A} \quad [\text{mol A/s m}^3] \quad (9.8)$$

Denne ligningen brukes ofte som definisjonen på reaksjonshastigheten (!!?), men merk at dette kun har mening i en *satsreaktor med konstant volum*.

9.0.4 Blandetanksreaktor

La oss se i mer detalj på kjemiteknikerens yndlingsprosess - blandetanken. Det er en tank med innstrøm og utstrøm der det antas perfekt blanding slik

at temperatur og sammensetning er den samme over alt i tanken – dette synliggjøres vanligvis med å tegne inn en rører. Volumet V av gass eller væske i tanken antas å kunne variere med tiden.

La oss sette opp massebalansen for komponent A. Vi har $n_A = c_A V$ (beholdningen), $G_A = r_A V$ (generert ved reaksjon), $\dot{n}_{A,inn} = q_{inn} c_{A,inn}$ og $\dot{n}_A = q_{ut} c_A$ [mol A/s]. (9.1) gir da

$$\boxed{\frac{d(c_A V)}{dt} = q_{inn} c_{A,inn} - q_{ut} c_A + r_A V} \quad [\text{mol A/s}] \quad (9.9)$$

Merk at vi pga. antagelsen om perfekt omrøring har antatt $c_{Aut} = c_A$.

Beholdningen av masse er $m = \rho V$ [kg] og den totale materialbalansen blir

$$\frac{d(\rho V)}{dt} = \rho_{inn} q_{inn} - \rho q_{ut} \quad [kg/s] \quad (9.10)$$

Væskefasereaktor. La oss se på en væskefasereaktor hvor det ofte er rimelig å anta at tettheten er konstant, dvs. $\rho = \rho_{inn}$. Massebalansen tar da form av en “volumbalanse”

$$\frac{dV}{dt} = q_{inn} - q_{ut} \quad [m^3/s] \quad (9.11)$$

Venstre side av (9.9) kan skrives

$$\frac{d(c_A V)}{dt} = V \frac{dc_A}{dt} + c_A \frac{dV}{dt}$$

og ved innsetting av (9.11) fås massebalansen for komponent A på formen (*konstant tetthet*)

$$V \frac{dc_A}{dt} = q_{inn}(c_{A,inn} - c_A) + r_A V \quad [mol A/s] \quad (9.12)$$

Vi ser at hvis det ikke er reaksjon så vil c_A endres kun hvis $c_{A,inn}$ er ulik fra c_A (som forventet!).

Det er interessant å merke seg at (9.12) er den samme ligningen som vi ville ha fått fra (9.9) ved å anta konstant volum (forskjellen er at i (9.12) er V en funksjon av tid og ikke er konstant).

Gassfasereaksjon og molbasis

I en gassreaktor vil V være konstant, men tettheten vil variere med sammensetningen og med temperatur og trykk.

For gassfasereaktorer er det ofte mer hensiktsmessig å bruke molbrøk istedet for konsentrasjon, spesielt gjelder dette om vi ser på gasser. Vi skriver da $n_A = x_A n$, der x_A er molfraksjon [mol A / mol totalt] og n [mol] er totalt

antall mol i systemet. Videre er $\dot{n}_{A,inn} = \dot{n}_{inn} x_{A,inn}$ og $\dot{n}_A = \dot{n}_{ut} x_A$, der $\dot{n}_{inn}$ og $\dot{n}_{ut}$ [mol/s] er de totale molstrømmer. Massebalansen for komponent A blir da [mol A/s]

$$\frac{d(x_A n)}{dt} = \dot{n}_{inn} x_{A,inn} - \dot{n}_{ut} x_A + G_A \quad (9.13)$$

Den totale materialbalansen på molbasis som fås ved å summere (9.13) for alle komponenter blir [mol/s]

$$\frac{dn}{dt} = \dot{n}_{inn} - \dot{n}_{ut} + \delta \cdot G_A \quad (9.14)$$

hvor δ er den totale moltallsendringen for reaksjonen når 1 mol A omsettes. For eksempel for reaksjonen $A \rightarrow 2B$ er $\delta = 2 - 1 = 1$.

10

Differensielle balanser

I dette kapitlet er samlet noen mer vanskelige eksempler der man må løse differensielle balanser som enten inneholder tid eller en romlig variabel.

10.1 Tømming av gassbeholder

Eksempel 10.1 Tømming av gassbeholder. *Dette er det samme som eksempel 5.3. En beholder inneholder en gass ved 10 bar og 300 K (tilstand 1). Beholderen tømmes slik at slutt-trykket blir 1 bar. Beregn slutt-temperaturen (tilstand 2) når det antas adiabatisk prosess.*

Vi måtte gi opp å løse denne oppgaven tidligere, men den kan løses ved å bruke den differensielle energibalansen.

La volumet av beholderen være V og antall mol på beholderen n [mol] (som varierer med tiden). Utstrømmen er $\dot{n}_{\text{ut}}$ [mol/s]. Den totale materialbalansen gir

$$\frac{dn}{dt} = -\dot{n}_{\text{ut}} \quad [\text{mol/s}]$$

La oss se på energibalansen. Volumet av beholderen er konstant slik at $dV/dt = 0$. Videre er systemet adiabatisk slik at $Q = 0$ og det tilføres ikke noe mekanisk arbeide dvs. $\dot{m}_s = 0$. Det er ingen inn-strøm dvs. $H_{\text{inn}} = 0$. Energibalansen tar da formen

$$\frac{dU}{dt} = -H_{\text{ut}} \quad [\text{J/s}]$$

Vi har her at

$$U = nU_m = n(H_m - pV_m) \quad [\text{J}]$$

hvor $pV_m = RT$ (ideell gass), n og H_m [J/mol] varierer med tiden (dvs. de varierer med temperaturen). Tilsvarende er

$$H_{\text{ut}} = \dot{n}_{\text{ut}} H_m$$

hvor vi har antatt perfekt blanding slik at ved ethvert tidspunkt $H_{m,\text{ut}} = H_m$. Innsatt i energibalansen fås nå

$$\frac{d}{dt}[n(H_m - RT)] = -\dot{n}_{\text{ut}} H_m$$

som etter innsetting av materialbalansen gir

$$n \frac{dH_m}{dt} - nT \frac{dT}{dt} = -RT \dot{n}_{\text{ut}}$$

Vi har her at $\frac{dH_m}{dT} = C_{p,m} \frac{dT}{dt}$ og vi får

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{R}{C_{p,m} - R} T \frac{\dot{n}_{\text{ut}}}{n} = (\gamma - 1) T \frac{\dot{n}_{\text{ut}}}{n}$$

hvor $\gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$. Vi er egentlig ikke så interessert her i selve tidsforløpet så la oss gange over med dt og innføre $\dot{n}_{\text{ut}} dt = -dn$ (fra materialbalansen). Vi får¹

$$\frac{dT}{T} = (\gamma - 1) \frac{dn}{n} \quad (10.1)$$

Integrasjon fra tilstand 1 til tilstand 2 gir

$$\ln(T_2/T_1) = (\gamma - 1) \ln(n_2/n_1)$$

eller

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^{\gamma-1}$$

Siden gassen er ideell har vi at

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{p_2}{p_1} \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (10.2)$$

Sammen med $p_2/p_1 = 0.1$, $T_1 = 300\text{ K}$ og $(\gamma - 1)/\gamma = 0.518$ gir dette

$$T_2 = 0.1^{0.518} \cdot 300\text{ K} = 155.38\text{ K}$$

(som er et kraftig temperaturfall, men det er riktig.) **Kommentar.** Det er interessant å merke seg at tilstandsendringen i prosessen følger den for en **isentropisk** prosess. Det sees ved å sammenligne (10.2) med (7.11).

¹ En enklere utledning er å bruke energibalansen på formen $dU = -dH_{\text{ut}} = H_m dn$ (merk at dn er negativ). Videre er $dU = d(U_m n) = U_m dn + n dU_m$ og vi får $n dU_m = (H_m - U_m) dn = RT dn$ som med $dU_m = C_{v,m} dT$ gir (10.1).

10.2 Logaritmisk midlere temperaturforskjell

Vi skal her utlede uttrykket for logaritmisk midlere temperaturredifferens for en ideell motstrøms varmeveksler ved å sette opp differensielle varmebalanser for de to sidene av varmeveksleren, kombinere disse og integrerer den resulterende differensialligningen i $T_h - T_c$.

Vi betrakter en liten (differensiell) del av varmeveksleren med areal dA . Varme overført er

$$dQ = (T_h - T_c)U dA \quad (10.3)$$

og en differensiell energibalanse på kald og varm side gir

$$m_c C_{p,c}(T_c - (T_c + dT_c)) = m_c C_{p,c}(-dT_c) = dQ \quad (10.4)$$

$$m_h C_{p,h}((T_h + dT_h) - T_h) = m_h C_{p,h}dT_h = -dQ \quad (10.5)$$

hvor det negative tegnet på venstre side i (10.4) skyldes at vi går “mot strømmen” på kald side (se figuren). Fra (10.4)· $m_h C_{p,h}$ + (10.5)· $m_c C_{p,c}$ utleder vi

$$\begin{aligned} m_h C_{p,h} m_c C_{p,c}(dT_h - dT_c) &= (m_h C_{p,h} - m_c C_{p,c}) \underbrace{(T_h - T_c)U dA}_{dQ} \\ \Rightarrow \frac{d(T_h - T_c)}{T_h - T_c} &= \frac{m_h C_{p,h} - m_c C_{p,c}}{m_h C_{p,h} m_c C_{p,c}} U dA = -RU dA \end{aligned}$$

hvor vi har innført

$$R = \frac{m_c C_{p,c} - m_h C_{p,h}}{m_h C_{p,h} m_c C_{p,c}}$$

Vi integrerer langs varmeveksleren (fra 1 til 2) under antagelse om konstante varmekapasiteter

$$\ln \frac{(T_h - T_c)_2}{(T_h - T_c)_1} = \ln \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} = -RU A \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2} = RU A \quad (10.6)$$

Her er fra energibalansen over hele varmeveksleren

$$m_h C_{p,h}(T_{h,inn} - T_{h,ut}) = m_c C_{p,c}(T_{c,ut} - T_{c,inn}) = Q$$

som gir

$$\frac{Q}{m_h C_{p,h}} = T_{h,inn} - T_{h,ut}; \quad \frac{Q}{m_c C_{p,c}} = T_{c,ut} - T_{c,inn}$$

Differensen av disse er

$$Q \underbrace{\left(\frac{1}{m_h C_{p,h}} - \frac{1}{m_c C_{p,c}} \right)}_R = \underbrace{(T_{h,inn} - T_{c,ut})}_{\Delta T_1} - \underbrace{(T_{h,ut} - T_{c,inn})}_{\Delta T_2} \quad (10.7)$$

som kombinert med (10.6) gir

$$Q = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{R} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}} UA \quad (10.8)$$

□

10.3 Satsvis (Rayleigh) destillasjon

Et ett-trinns satsvis (eller mer eksakt semi-satsvis siden produkt tas av kontinuerlig) destillasjonsapparat er vist i figur 10.3. Dette kalles ofte *Rayleigh*

Figure 10.1: Satsvis destillasjon

destillasjon eller åpen destillasjon. Det som skjer er rett og slett at vi “koker av” en blanding og kondenerer og samler opp dampen som tas av. Vi vil få en separasjon av komponentene siden de letteste komponentene anrikes i gassfasen.

Anta at mengden væske i apparaturen er n [mol] og at vi fjerner mengden V [mol/s] ved oppvarming (V er her *vapor rate*, $V = Q/\Delta_{\text{vap}}H$ hvor Q er tilført varmemengde). La oss betrakte en komponent som har molfraksjon x i væskefasen og molfraksjon y i dampfasen.

Vi setter opp total massebalanse og massebalanse for lett komponent over kontrollvolumet som vist i figuren (“Akkumulert = d(Beholdning)/dt = - Ut” [mol/s])

Total massebalanse

$$\frac{dn}{dt} = -V \quad [\text{mol/s}] \quad (10.9)$$

Massebalanse for komponent (“Beholdningen” av lett komponent ved et gitt

tidspunkt er xn)

$$\begin{aligned}\frac{d(xn)}{dt} &= -yV \\ \Rightarrow n \frac{dx}{dt} + x \frac{dn}{dt} &= -yV\end{aligned}\tag{10.10}$$

Innsatt for dn/dt fra (10.9)

$$n \frac{dx}{dt} = -V(y - x)\tag{10.11}$$

For en “lett” komponent vil $y - x$ være positiv og dx/dt negativ, dvs. x (molfraksjon av komponenten i væsken) avtar over tid.

(10.11) kan være litt vanskelig å løse siden n avhenger av tiden. Men ofte er vi egentlig ikke interessert i x som funksjon av tid, men snarere i x som funksjon av n . Et lite triks er da å dele (10.11) på (10.9) som gir

$$n \frac{dx}{dn} = y - x$$

som kan omordnes til

$$\frac{dn}{n} = \frac{dx}{y - x}\tag{10.12}$$

som kalles *Rayleigh-ligningen*. Ligningen kan enkelt integreres hvis vi kjenner y som funksjon av x fra damp-væske likevekten.

11

Mekanisk energibalanse (Bernouilli's ligning)

Den mekaniske energibalansen (Bernouilli's ligning) brukes når vi skal beregne trykkendringer for strømmende systemer. Vi utleder her Bernouilli's ligning fra makroskopiske energibetraktninger, men den kan alternativt som vist i fluidmekanikken utledes fra Newtons 2. lov.

11.1 Den “vanlige” energibalansen

Vi betrakter en prosess med én innstrøm og én utstrøm. Energibalansen for en stasjonær kontinuerlig prosess mellom tilstandene 1 (innstrøm) og 2 (utstrøm) kan som vist i (5.31) skrives for tilfellet med kinetisk og potensiell energi inkludert

$$\boxed{H_2 + m\alpha_2 \frac{v_2^2}{2} + mgz_2 = H_1 + m\alpha_1 \frac{v_1^2}{2} + mgz_1 + Q + W_s} \quad [J] \quad (11.1)$$

(Her kan vi også ha andre enheter; f.eks. massebasis [J/kg] der $m = 1$ kg; eller pr.tidsenhet [J/s] der m representerer massestrøm [kg/s].)

Middelhastigheten v_i er her definert ved

$$v_i = \frac{\dot{V}_i}{A_i} \quad [m/s] = \frac{\dot{m}_i \rho_i}{A_i}$$

der $\dot{V}_i$ [m³/s] er volumnstrømmen og A_i [m²] er tversvittet (f.eks. tversvittet av et rør). Faktoren $\alpha \leq 1$ korrigerer for at hastigheten ikke er lik over hele tverrsnittet. For turbulent strøming (det mest vanlige) er hastighetsprofilen flatt og $\alpha = 1$, mens for laminær strøming i rør er $\alpha = 2$ (dette behandles i mer detalj i fluidmekanikken).

Vi har tidligere funnet at endringer i mekanisk energiformer som kinetisk energi og potensiell energi vanligvis drukner i forhold til endringer i indre

(termisk) energi. I den mekaniske energibalansen holder vi derfor indre energi utenfor og fokuserer på de mekaniske energiformene og omvandlingen mellom disse. Merk at mekanisk energi ikke er en konserverte størrelse, og i enhver virkelig prosess vil det være et tapledd (friksjonsledd) Φ [J; J/s] som sier hvor mye mekanisk energi er omdannet til friksjonsvarme (termisk energi).

Kommentar: Man kan kanskje lure på når man skal bruke den ”vanlige” energibalansen (med kinetisk og potensiell energi inkludert) 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.

11.2 Reversibelt akselarbeide

La oss betrakte en stasjonær kontinuerlig prosess der innstrømmen har entalpi H_1 , temperatur T_1 , trykk p_1 , hastighet v_1 og høyde z_1 , mens utstrømmen har entalpi H_2 , temperatur T_2 , trykk p_2 , hastighet v_2 , høyde z_2 . Hva er det maksimale akselarbeidet som kan tas ut (eller ekvivalent hva er det minimale akselarbeidet W_s som må tilføres)? For å finne dette må vi se på en reversibel prosess (uten friksjonstap).

Vi har allerede i (6.4) utledet at dersom vi neglisjerer kinetisk og potensiell energi så er det maksimale utnyttbare akselarbeidet gitt som

$$W_s^{\text{rev}} = \int_{p_1}^{p_2} V dp = m \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{\rho} \quad [J]$$

hvor vi har innført $V = m/\rho$ der ρ [kg/m³] er tettheten. Men i tillegg lar også kinetisk energi og potensiell energi seg overføre til akselarbeide (og omvendt), dvs. for en reversibel prosess har vi

$$W_s^{\text{rev}} = m \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{\rho} + m \left(\alpha_2 \frac{v_2^2}{2} - \alpha_1 \frac{v_1^2}{2} \right) + mg(z_2 - z_1) \quad [J] \quad (11.2)$$

Det virkelige tilførte arbeidet er større enn dette,

$$W_s = W_s^{\text{rev}} + \Phi \quad [J] \quad (11.3)$$

der Φ er friksjonstapet som uttrykker hvor mye mekanisk energi som er omdannet til (unyttig) termisk energi (friksjonsvarme). Friksjonstapet Φ er positivt ($\Phi > 0$) for alle virkelige prosesser (på tross av iherdige forsøk er det ingen som har greid å lage en *perpetuum mobile* med $F \leq 0$). For en reversibel prosess er $\Phi = 0$.

11.3 Den mekaniske energibalansen

Innføring av (11.2) i (11.3) gir den “mekaniske energibalansen” for en stasjonær kontinuerlig prosess

$$\boxed{m\alpha_2 \frac{v_2^2}{2} + mgz_2 + m \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{\rho} + \Phi = m\alpha_1 \frac{v_1^2}{2} + mgz_1 + W_s} \quad [J; J/s] \quad (11.4)$$

For å se hvordan den mekaniske energien “balanserer” kan vi omskrive ligningen på formen

$$\underbrace{m\alpha_2 \frac{v_2^2}{2} + mgz_2}_{\text{ut}} + \underbrace{m \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{\rho}}_{\text{trykkendringsenergi}} = \underbrace{m\alpha_1 \frac{v_1^2}{2} + mgz_1}_{\text{inn}} + \underbrace{W_s}_{\text{tilført}} - \underbrace{\Phi}_{\text{tap}}$$

Merk at mekanisk energi *ikke* er en konserverte størrelse og friksjonsleddet Φ uttrykker nettopp det uunngåelige tapet av mekanisk energi som vi har i enhver virkelig prosess.

På massebasis kan den mekaniske energibalansen skrives

$$\boxed{\alpha_2 \frac{v_2^2}{2} + gz_2 + \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{\rho} + \frac{\Delta p_f}{\rho} = \alpha_1 \frac{v_1^2}{2} + gz_1 + w_s} \quad [J/kg] \quad (11.5)$$

der vi har brukt vanlig konvesjon med å skrive Φ/m som

$$\frac{\Phi}{m} = \frac{\Delta p_f}{\rho}$$

der Δp_f har enheten $[N/m^2]$ og kalles friksjonstrykkfallet.

Merk at hastigheten i tillegg må tilfredsstillte massebalansen $\dot{m}_1 = \dot{m}_2$, dvs.

$$\rho_1 v_1 A_1 = \rho_2 v_2 A_2 \quad [kg/s] \quad (11.6)$$

(kalles ofte **kontinuitetsligningen**). For er inkompressibelt fluid (de fleste væsker) er ρ konstant og massebalansen gir

$$v_1 A_1 = v_2 A_2 \quad [m^3/s] \quad (11.7)$$

Vi ser av denne ligningen at hastigheten vil være entydig bestemt av tverrsnittet.

11.3.1 Generalisert Bernoulli's ligning for inkompressibel strømning

For et **inkompressibelt fluid** (de fleste væsker) er ρ konstant (og for gasser med lite trykkfall kan ρ antas tilnærmet konstant) og vi kan skrive

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{\rho} = \frac{p_1 - p_2}{\rho}$$

I dette tilfellet kan den mekaniske energibalansen skrives på formen

$$\underbrace{\frac{p_2}{\rho} + \alpha_2 \frac{v_2^2}{2} + gz_2}_{\text{ut}} + \underbrace{\frac{\Delta p_f}{\rho}}_{\text{friksjonstap}} = \underbrace{\frac{p_1}{\rho} + \alpha_1 \frac{v_1^2}{2} + gz_1}_{\text{inn}} + \underbrace{w_s}_{\text{tilført}} \quad [J/kg] \quad (11.8)$$

som er en generalisert versjon av **Bernoulli-ligningen**. Vi merker oss at den mekaniske energien “inn” og “ut” [J/kg] inkluderer “trykkenergi” p/ρ (en form for potensiell energi pga. trykkforskjeller), kinetisk energi $v^2/2$ og stillingsenergi gz (den “vanlige” potensielle energien pga. høydeforskjeller).

Eksempel 11.1 Trykk i innsnevring. Vann strømmer i et rør med hastighet 1.9 m/s. Røret innsnevres (midlertidig) i en dyse der tverrsnittet er 25%. Beregn hvor mye lavere trykket er i innsnevringen når friksjonstap neglisjeres (“tapsfri strømning”).

Vi antar turbulent strømning slik at $\alpha = 1$. Videre kan endringer i potensiell energi neglisjeres og den generaliserte Bernoulli-ligningen (11.8) gir

$$\frac{p_1}{\rho} + \frac{v_1^2}{2} = \frac{p_2}{\rho} + \frac{v_2^2}{2} \quad (11.9)$$

Fra massebalansen (11.7) er

$$v_2 = v_1 \frac{A_1}{A_2} = 1.9 \frac{1}{0.25} = 7.6 [m/s]$$

og vi får fra (11.9) at

$$p_2 - p_1 = \rho \left(\frac{v_2^2}{2} - \frac{v_1^2}{2} \right) = 1000 \left(\frac{7.6^2}{2} - \frac{1.9^2}{2} \right) = 27075 N/m^2 = 0.27 bar$$

Kommentar. I måledyser og måleblender måler man trykkfallet i innsnevringen og bruker dette som en indirekte måling av strømningshasteighet.

11.3.2 Bernouilli's ligning for friksjonsfri inkompressibel strømmning

Den “opprinnelige” **Bernouilli-ligningen** ble utledet under antagelse om at det ikke var friksjon ($\Delta p_f = 0$), intet mekaniske arbeide ($w_s = 0$), og under antagelse av at man følger en “strømlinje” (slipp en mikroskopisk partikkel og følg dennes bevegelse) Langs strømlinjen er det ikke nødvendig med noen midling av hastigheten, dvs. $\alpha = 1$, og (11.8) gir

$$\boxed{\frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} + gz = \text{konstant}} \quad [J/kg] \quad (11.10)$$

Denne klassiske ligningen utledes enklest fra Newtons 2. lov (slik det ofte gjøres i fluidmekanikken) og ble presentert av Daniel Bernouilli i 1738 mer enn hundre år før termodynamikkens 1. lov (energibalansen). En viktig implikasjonen av ovenstående ligning er at trykket synker når hastigheten øker, f.eks. i en innsnevring. Dette kan umiddelbart synes overraskende, men hvis man tenker seg trykkfallet som den drivende kraft som får væsken til å akselerere så er det rimelig.

Et enkelt eksperiment for å illustrere denne effekten er å holde to papirark slik at de henger ned ved siden av hverandre. Når vi blåser luft mellom dem fra oversiden, vil arkene dras mot hverandre pga. det lavere trykket som dannes av strømmningen.

Et annet praktisk eksempel er “løftet” som genereres av vingene til et fly. Her er vingene utformet slik at luften må gå lenger vei for å passere over vingen enn under vingen. Derved blir hastigheten over vingen større, og ifølge Bernouillis ligning blir trykket her lavere, dvs. det dannes et undertrykk som løfter flyet.

11.3.3 Friksjonstrykkfall for rørstrømning

For å ha nytte av den mekaniske energibalansen må vi kunne beregne friksjonsleddet $\Phi = m\Delta p_f/\rho$ [J; J/s]. For en kompressor eller pumpe er det ganske enkelt; her kan $\Phi = W_s - W_s^{\text{rev}}$ beregnes fra virkningsgraden for utstyret.

For andre utstyrsenheter finnes friksjonsleddet oftest ved å bruke (mer eller mindre empiriske) uttrykk for friksjonstrykkfallet Δp_f . For eksempel for strømning i rette rør med diameter D [m] skrives friksjonstrykkfallet over rørlengden L [m] som

$$\Delta p_f = 4f \frac{L}{D} \rho \frac{v^2}{2} \quad [\text{N/m}^2] \quad (11.11)$$

der friksjonsfaktoren f er gitt i figur 11.1 som funksjon av det dimensjonsløse Reynoldstallet

Figure 11.1: Friksjonsfaktoren f

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu} \quad (11.12)$$

der μ [kg/m s] er viskositeten av fluidet. Viskositeten for vann er ca. 10^{-3} kg/m s (1 cP) og for gasser ved 1 bar ca. 10^{-5} kg/m s (0.01 cP) .

Merk at det er ulike kurver i figuren avhengig av om vi har laminær (“rettlinjet”) eller turbulent (“kaotisk”) strømning. Strømningsbildet skifter fra laminær strømning til turbulent når Re-tallet overstiger 2100 (det kan være mulig å ha laminær strømning ved høyere Re-tall, men hvis vi slår på røret f.eks. med en hammer vil det skifte over til turbulent, og trykkfallet vil stige).

I “våre” rør er det vanligvis høye Reynolds-tall og turbulent strømning. For turbulent strømning er friksjonsfaktoren f også en funksjon av røroverflatens ruhet ϵ , og som forventet øker friksjonen når overflaten er mer ru (ϵ varierer typisk fra 1 mm for sementrør til 0.045 mm for vanlige stålrør og til 0.0015 mm for rør som har vært overflatebehandlet.) En typisk verdi av friksjonsfaktoren

er $f = 0.005$.

Merk at for laminær strømning er $f = 16/Re$ (kan vises teoretisk) og trykkfallet er proporsjonalt med hastigheten

$$\textbf{Laminær} : \Delta p_f \sim v$$

For turbulent strømning er ved høye Re-tall friksjonsfaktoren f uavhengig av Re-tallet (se figuren), og friksjonstrykkfallet er proporsjonalt med kvadratet av hastigheten

$$\textbf{Turbulent (høyt Re - tall)} : \Delta p_f \sim v^2$$

Ligning (11.11) gjelder friksjonstrykkfall i rette rør. I tillegg har vi friksjonstrykkfall i bend ("svinger"), innsnevring, etc.. Disse trykkfallene skrives ofte på formen

$$\Delta p_f = n\rho \frac{v^2}{2} \quad [N/m^2] \quad (11.13)$$

der faktoren n ("antall hastighetershøyder tapt") typisk er i området 0.5 til 1.5 for hvert rørbend eller for hver store tverrsnittendring. For ventiler er naturligvis n avhengig av åpningen, og kan typisk ligge i området 2 til 20 (fra fullt åpen til 1/4 åpen ventil).

Typiske trykkfall i apparatur ligger ofte i størrelsesorden 0.1 bar for hver "viktige apparaturenhet", men vi kan alltid redusere friksjonstrykkfallet ved å øke dimensjonen (diameteren) slik at hastigheten blir mindre. Spesielt er dette viktig ved lave trykk, dvs. ved 1 bar eller lavere.

Eksempel 11.2 Trykkfall i varmeveksler. *120 m³/h sjøvann skal brukes som kjølemedium i en varmeveksler. Vannet går gjennom 62 stk. 6m lange stålrør i parallell, hver med innvendig diameter 18 mm. Tettheten av sjøvannet er 1030 kg/m³ og viskositeten kan settes til 1.13 cP = 0.00113 kg/m.s. Ved innløpet til rørene (inni varmeveksleren) er det et trykkfall tilsvarende 0.5 hastighetshøyder ($n = 0.5$) og ved utløpet et trykkfall tilsvarende $n = 1$. For stålrør kan man regne at overflateruheten er $\epsilon = 0.045$ mm. Beregn trykkfallet gjennom varmeveksleren.*

(Merk at vi ikke har tatt med trykkfallet ved innløpet og utløpet til selve varmeveksleren. Det skyldes at trykkfallene her er en funksjon av hastigheten i rørene til og fra varmeveksleren, og vi kjenner ikke dimensjonen på disse rørene.)

Løsning. Midlere hastighet i varmevekslerens rør er

$$v = \frac{120}{3600 \cdot 62 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot 0.018^2} = 2.11 \quad [m/s]$$

Summen av trykktapet ved innløpet og utløpet er

$$\Delta p_f = (0.5 + 1)\rho \frac{v^2}{2} = 1.5 \cdot 1030 \cdot \frac{2.11^2}{2} = 3439 [N/m^2] = 0.034 [bar]$$

Reynoldstallet i rørene er

$$Re = \frac{\rho u D}{\mu} = \frac{1030 \cdot 2.11 \cdot 0.018}{0.00113} = 34600$$

Relativ ruhet er $\epsilon/D = 0.045/18 = 0.0025$ og fra figuren for friksjonsfaktoren avleses $f = 0.0075$. Trykkfallet i rørene er derved

$$\Delta p_f = 4f \frac{L}{D} \rho \frac{v^2}{2} = 4 \cdot 0.0075 \cdot \frac{6}{0.018} \cdot 1030 \cdot \frac{2.11^2}{2} = 22928 [N/m^2] = 0.229 [bar]$$

Det totale (friksjons)trykkfallet gjennom varmeveksleren er da $0.034 + 0.229 = 0.263$ bar.

11.4 Kompressibel rørstrømning (gasser)

Den mekaniske energibalansen (11.5) fra et punkt 1 til 2 i en kontinuerlig prosess er

$$\alpha_2 \frac{v_2^2}{2} + gz_2 + \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{\rho} + \frac{\Delta p_f}{\rho} = \alpha_1 \frac{v_1^2}{2} + gz_1 + w_s \quad [J/kg] \quad (11.14)$$

Denne gjelder også for strømning av gass, men uttrykkene blir mer kompliserte enn for væske fordi vi vanligvis må ta hensyn til at tettheten varierer.

Pga. disse tetthetsvariasjonene er det enklest å differensiere (11.14) og skrive den på formen

$$v dv + g dz + \frac{dp}{\rho} + \frac{dp_f}{\rho} = dw_s \quad (11.15)$$

(her har vi *antatt* turbulent strømning ($\alpha = 1$) og brukt $d(v^2)/2 = v dv$). For rørstrømning er friksjonstrykkfallet over en liten rørlengde dL

$$dp_f = 4f \frac{dL}{D} \rho \frac{v^2}{2} \quad [N/m^2] \quad (11.16)$$

Merk videre at for gasser kommer tettheten (og trykket) inn når vi skal evaluere hastigheten fordi vi fra massebalansen har

$$\dot{m} = \rho_1 v_1 A_1 = \rho_2 v_2 A_2 \quad [kg/s]$$

der tettheten er en funksjon av trykket. Pga. lav tetthet kan for gasser vanligvis bidragene for potensiell og kinetisk energi neglisjeres i forhold til trykkforandringer¹ i den mekaniske energibalansen. Den mekaniske

¹ Vi kan differensiere materialbalansen

$$d(\rho v A) = 0$$

energibalansen (11.15) blir da for tilfellet med *neglisjert kinetisk og potensiell energi* og $w_s = 0$

$$dp = -dp_f = -4f \frac{dL}{D} \rho \frac{v^2}{2} \quad [N/m^2] \quad (11.17)$$

dvs. alt trykkfall skyldes friksjon. Fra materialbalansen har vi at leddet ρv^2 kan skrives

$$\rho v^2 = \frac{1}{\rho} \frac{\dot{m}^2}{A^2}$$

Videre er ρ gitt fra ideell gass lov

$$\rho = \frac{pM}{RT}$$

der M [kg/mol] er molvekten. Vi får da

$$\boxed{dp = -2f \frac{1}{D} \frac{RT}{pM} \frac{\dot{m}^2}{A^2} dL} \quad [N/m^2] \quad (11.18)$$

som gjelder generelt for turbulent rørstrømning av ideell gass når vi neglisjer kinetisk og potensiell energi.

Vi kan gange over med p slik at venstre side blir pdp . For tilfellet med konstant T og A kan ligningen enkelt integreres fra 1 (inngang av røret) til 2 (utgang)

$$\boxed{p_1^2 - p_2^2 = 4f \frac{L}{D} \frac{RT}{M} \frac{\dot{m}^2}{A^2}} \quad (11.19)$$

Denne gjelder altså for strømning av ideell gass i rør under antagelse om konstant tverrsnitt, isotermt og neglisjert kinetisk og potensiell energi.

Eksempel 11.3 Gassrørledning. *Det skal legges en 1150 km lang rørledning langs havbunnen for å føre en gass-strøm² på 2500 millioner Nm³/år.*

og for konstant tverrsnitt A fås

$$v d\rho + \rho dv = 0$$

som gir for tilfellet med konstant temperatur

$$v dv = -v^2 \frac{d\rho}{\rho} = -v^2 \frac{M}{RT} \frac{dp}{\rho}$$

La oss sammenligne dette med "trykkbidraget" dp/ρ for en gass med molvekt 20 g/mol og temperatur 280 K. Vi får at bidraget fra kinetisk energi utgjør mindre enn 1% av trykkbidraget når $v < 0.1 \sqrt{\frac{RT}{M}} = \sqrt{\frac{8.31 \cdot 280}{20 \cdot 10^{-3}}} = 0.1 \cdot 341 = 34$ m/s. Oppsummert så trenger

vi kun ta med kinetisk energi for gasser når vi nærmer oss lydhastigheten $v_{\text{lyd}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$.

² Normalkubikkmeter regnes ved 1 atm/0°C og 1 kmol tilsvarende 22.414 Nm³.

Ledningen har 500 mm innvendig diameter og ruhet $\epsilon = 0.045$ mm. Trykket ved innløpet til rørledningen er 180 bar, og det tillates å falle ned til 100 bar før trykket “boostes” opp igjen til 180 bar i en kompressorstasjon.

(a) Vis at bidrag fra kinetisk energi og potensiell energi kan neglisjeres (høydevariasjonene er maksimalt 100 m) i den mekaniske energibalansen.

(b) Hvor mange kompressorstasjoner vil det trenge når leveringstrykket skal være minst 100 bar.

Data: Molvekt er 20 g/mol og viskositet 10^{-5} kg/m s. Det kan antas ideell gass og konstant temperatur 280 K i rørledningen. Du kan regne en driftstid på 8500 timer pr. år.

Løsning. Arealet av røret er

$$A = \frac{\pi}{4} D^2 = \frac{\pi}{4} 0.5^2 = 0.1963 \text{ m}^2$$

Molstrømmen er (vi kutter ut prikkene)

$$n = \frac{2500 \cdot 10^6}{8500 \cdot 3600} \frac{1}{22.414} = 3.645 \text{ kmol/s}$$

dvs. massestrømmen

$$m = nM = 3.645 \cdot 10^3 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 72.9 \text{ kg/s}$$

Ved innløpet (1) har vi

$$p_1 = 180 \text{ bar} \Rightarrow \rho_1 = \frac{pM}{RT} = \frac{180 \cdot 10^5 \cdot 20 \cdot 10^{-3}}{8.31 \cdot 280} = 154.7 \text{ kg/m}^3$$

$$v_1 = \frac{m}{\rho_1 A} = \frac{72.9}{154.7 \cdot 0.1963} = 2.4 \text{ m/s}$$

Ved “utløpet” (2) til neste boosterstasjon

$$p_2 = 100 \text{ bar} \Rightarrow \rho_2 = \frac{pM}{RT} = \frac{100 \cdot 10^5 \cdot 20 \cdot 10^{-3}}{8.31 \cdot 280} = 86.0 \text{ kg/m}^3$$

$$v_2 = \frac{m}{\rho_2 A} = \frac{72.9}{86.0 \cdot 0.1963} = 4.32 \text{ m/s}$$

(a) Endringen i kinetisk energi er da

$$\frac{v_2^2}{2} - \frac{v_1^2}{2} = \frac{4.32^2}{2} - \frac{2.4^2}{2} = 9.0 - 2.9 = 6.1 \text{ J/kg}$$

Endringen i potensiell energi er maksimalt

$$gz_{\max} = 10 \cdot 100 = 1000 \text{ J/kg}$$

På den annen side er endringen i trykkenergi gitt ved $\int dp/\rho$ som for tilfellet ned konstant temperatur er

$$\int_1^2 \frac{dp}{\rho} = \frac{1}{M} \int_1^2 V dp = \frac{RT}{M} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{8.31 \cdot 280}{20 \cdot 10^{-3}} \ln \frac{100}{180} = -68383 \text{ J/kg}$$

og vi ser at vi trygt kan neglisjere kinetisk energi (bidrag mindre enn 0.01%) og at potensiell energi også maksimalt utgjør 1.5%.

(b) Vi skal beregne rørlengden L over hvilken trykkfallet faller fra 180 til 100 bar. Siden temperaturen er konstant har vi fra (11.19)

$$L = \frac{p_1^2 - p_2^2}{4f \frac{RT}{M} \frac{m^2}{A^2}} D \quad (11.20)$$

Re-tallet er gitt ved

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu} = \frac{m D}{A \mu}$$

(vi har her brukt massebalansen $m = \rho v A$) dvs. vi har samme Re-tall gjennom hele røret

$$Re = \frac{72.9 \cdot 0.5}{0.1963 \cdot 10^{-5}} = 1.86 \cdot 10^7$$

Fra diagrammet for friksjonsfaktoren avleses da med $\epsilon/D = 0.0001$

$$f = 0.003$$

Vi får da

$$L = \frac{(180^2 - 100^2) 10^{10} \cdot 0.5}{4 \cdot 0.003 \cdot \frac{8.31 \cdot 280}{20 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{72.9}{0.1963} \right)^2} = 582 \cdot 10^3 \text{ m}$$

dvs. 582 km. Med 1 stk. boosterstasjon vil vi nå $582 \cdot 2 = 1164 \text{ km}$ (mens rørlengden er 1150 km) så 1 stasjon bude være nok.

Kommentar: Den største feilkilden i beregningen over sannsynligvis antagelsen om ideell gass. Siden trykket er høyt og temperaturen er lav forventes ikke-idealitet.

Lydhastighet

Burde kanskje legge til litt om lydhastighet (kan vel ganske enkelt utledes fra ligningene over). Lydhastighet er også lik $(\partial p / \partial \rho)_S$. Vi kan ikke overstige lydhastigheten i trangeste tverrsnitt.

Kan få over lydhastighet i en ekspanderende dyse (etter det trangeste tverrsnittet).

11.5 En liten kommentar om friskjon og entropi

Kommentarene under er interessante men det er ikke nødvendig forståelsen av materialet i dette kapitlet.

Friksjonsvarme. Ved å sammenligne den mekaniske energibalansen i (11.4) med energibalansen i (5.31) og bruke (6.9) sammen med definisjonen av entalpi, ser vi at friksjonstapet kan uttrykkes

$$\Phi = U_2 - U_1 - Q + \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (11.21)$$

For et inkompressibelt fluid (de fleste væsker) er det siste leddet null og vi ser at friksjonsvarmen enten vil overføres til indre energi eller til omgivelsene som varme ($-Q$).

Betrakt en prosess med en gitt innstrøm og en gitt utstrøm. I energibalansen (5.31) er alle ledd tilstandsfunksjoner unntatt Q og W_s . Men dette betyr at summen $Q + W_s$ må være en tilstandsfunksjon, og vi må da ha at $Q + W_s = Q^{\text{rev}} + W_s^{\text{rev}}$, dvs. vi har

$$\Phi = W_s - W_s^{\text{rev}} = Q^{\text{rev}} - Q \quad [\text{J}] \quad (11.22)$$

Her er for enhver virkelig prosess $\Phi > 0$, som er et uttrykk for **termodynamikkens 2. lov**.

12

Oppsummering

Som nevnt er det viktigste i faget prosesssteknikk balanseprinsippet anvendt på

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

Her er en del andre 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 $d(pV) = d(RT) = R dT$.)

4. Varmekapasiteten var opprinnelig 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

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

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

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

Ved oppvarming under *konstant trykk* definerer vi tilsvarende

$$C_P \triangleq \left(\frac{\partial Q^{\text{rev}}}{\partial T} \right)_P \quad [J/K]$$

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

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

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

$$\Delta U = Q + W \quad (12.1)$$

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 (12.1).
 7. Arbeidet W kan skrives som $W = W_{pV} + W_s$ der W_{pV} er arbeide knyttet til volumendringer og W_s er akselarbeide. For et lukket system er pV -arbeidet for reversible volumendringer gitt ved $\delta W_{pV} = -p dV$ [J], og vi får

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

8. For et **åpent system** (kontinuerlig prosess) gjelder følgende generaliserte versjon av termodynamikkens 1. lov (energibalansen) i (12.1) :

$$E_2 - E_1 = E_{inn} - E_{ut} + Q + W \quad (12.2)$$

der $W = W_{pV} + W_s$. I mange tilfeller er det tilstrekkelig å betrakte endringer i indre energi og vi har at $E = U$. Merk at i W_{pV} inngår også det pV -arbeidet som strømmene utfører pga. "inntrengningen" av sitt volum, dvs.

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

Her er ifølge definisjonen av entalpi er

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

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

og energibalansen for et åpent system kan skrives

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

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

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

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

$$\Delta H = Q + W_s \quad (12.3)$$

men merk at “ Δ ” her representerer forskjellen mellom inn- og utstrøm, mens “ Δ ” i (12.1) representerer forskjellen mellom start- og slutt-tidspunkt.

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 slutttilstand 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 $E = U + E_P + E_K$, 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 hastighetsprofilen ikke er flatt (vi har $\alpha \approx 1$ for det mest vanlige tilfellet med turbulent strømming, mens $\alpha = 2$ for laminær rørstrømming). Men potensiell og kinetisk energi inkludert blir den stasjonære energibalansen (12.3) lik

$$H_2 + m\alpha_2 \frac{u_2^2}{2} + mgz_2 = H_1 + m\alpha_1 \frac{u_1^2}{2} + mgz_1 + Q + W_s \quad [J] \quad (12.4)$$

(1 er her “inn” mens 2 er “ut”). Denne kan for eksempel brukes til å beregne temperaturfallet dersom en gass akselereres 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 en varmeveksler utveksles 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, men hvis man antar konstant varmekapasitet kan man ideell motstrøm (og også medstrøm) varmeveksling bruke for ΔT det logaritmiske middel av temperaturforskjellene ved de to endene (1 og 2),

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

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

18. For en ideell blanding er blandingsentropien (som alltid er positiv) lik

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad [\text{J/molK}]$$

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 $\Delta S_{\text{total}} = 0$ (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"

$$\ln K \triangleq -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}$$

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. $\Delta_r G^\ominus$ er endringen i Gibbs energi for reaksjonen ved T .

22. Følgende uttrykk kan brukes for å bestemme $\Delta_r G^\ominus(T)$ og likevektskonstanten fra data ved 298K når varmekapasiteten antas konstant

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(298) + \Delta_r C_p^\ominus \cdot (T - 298)$$

$$\Delta_r S^\ominus(T) = \Delta_r S^\ominus(298) + \Delta_r C_p^\ominus \cdot \ln \frac{T}{298}$$

$$\Delta_r G^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(T) - T \Delta_r S^\ominus(T)$$

$$K(T) = e^{-\frac{\Delta_r G^\ominus(T)}{RT}}$$

(se eksempelet for ammoniakksyntesen på side 151).

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

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

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

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

24. 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 $\Phi/m = \frac{\Delta p_f}{\rho}$ 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 (inkompressibel strømning) dersom vi ikke har friksjon ($\Phi = 0$) eller akselarbeid ($W_s = 0$). Den mekaniske energibalansen brukes når vi ønsker å beregne trykkendringer (husk eksempelet med å blåse mellom to ark).

q

13

Eksamensoppgaver

13.1 Prøveeksamen

PRØVE - EKSAMEN I FAG SIK2501 – PROSESSTEKNIKK

Ca. Fredag 8. mai 1998

Tid: kl. 0900 - 1500

For alle oppgavene gjelder: Angi klart ytterligere antagelser du gjør. Begrunn alle svar.

Oppgave 1

500 g CO_2 (s) (tørris) glemmes i en tett beholder på 2 L ved 35 °C .

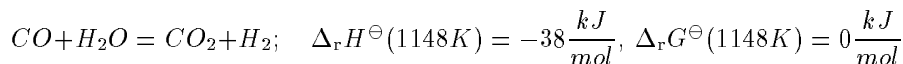
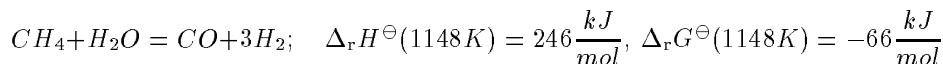
(a) Hva blir trykket i beholderen hvis den ikke eksploderer?

(b) Anta at beholderen eksploderer ved et trykk på 70 bar. Hvor stort arbeid utfører gassen på omgivelsene (lufta omkring) når beholderen eksploderer? Omgivelsene har samme temperatur som beholderen, dvs. det kan regnes isotermt. Omgivelsenes trykk er 1 bar.

Gitt: Konstanter for CO_2 i van der Waals tilstandsligning: $a = 3.640 \text{ L}^2 \text{ bar mol}^{-2}$, $b = 0.04267 \text{ L mol}^{-1}$. Molvekten for CO_2 er 44 g mol^{-1} .

Oppgave 2

I en dampreformer lages syntesegass (en blanding av CO , CO_2 og H_2) ved at metan omsettes etter følgende reaksjoner



(det siste er shift-reaksjonen). Dette kan tenkes å være første trinn i Hydro's nye prosess for CO_2 -fritt gasskraftverk.

(a) Innfør reaksjonsomfanget ξ_j for reaksjonene og sett opp massebalansene (du kan betegne føden med n^0 og produktet med n).

(b) Føden inn på dampreformerer er 10000 mol/s og består av 30 mol% metan og 70 mol% vanndamp. Beregn sammensetningen av produktet når det antas at 80% av metanet omsettes og det dannes 770 mol/s CO_2 .

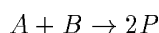
(c) Sett opp ligningen som beskriver energibalansen. Føden er ved 300°C og produktet ved 875°C. Hvor mye varme må tilføres reaktoren?

(d) Hva er trykket i reaktoren hvis det antas at den første reaksjonen er i likevekt? Hvor langt er shiftreaksjonen fra likevekt?

(e) Hvordan endres omsetningsgraden av metan hvis trykket senkes?

Oppgave 3

Komponentene A og B reagerer i væskefase ved reaksjonen



Reaksjonen følger hastighetsligningen

$$r_A = -k \cdot c_A \cdot c_B \quad [kmol/m^3, s]$$

der hastighetskonstanten k følger Arrhenius' ligning.

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

Aktiveringsenergien er $E = 16.67$ kJ/mol. Ved 50°C er $k = 0.166$ [m³/kmol s].

Reaksjonen utføres i en kontinuerlig blandetanksreaktor (CSTR) med konstant volum $V = 0.3$ m³.

Total volummetrisk fødehastighet er 3.6 m³/h og reaktantene A og B fødes i støkiometrisk forhold, $c_{A0} = c_{B0} = 0.5$ kmol/m³. Tettheten av væsken antas konstant.

(a) Hva blir hastighetskonstanten for reaksjonen ved 60°C ?

(b) Formuler massebalansene for systemet (utled designligningen for reaktoren).

(c) Hva blir omsetningsgraden dersom reaktoren opererer isotermt ved 60°C ?

Oppgave 4

Det skal lages 2 kg/s av et produkt med 2 vekt% kalium (K) og 3 vekt% fosfor (P). I trinn 1 blandes strøm 1 (som inneholder 2 vekt% K) og strøm 2 (som inneholder 2 vekt% P) sammen og i trinn 2 fjernes rent vann (strøm 3) ved avdampning.

Beregn mengden av de tre strømmene.

Oppgave 5

Du har tilgjengelig vann ved 100°C og 1 bar som skal brukes til å lage 1 kg/s vanndamp ved 5 bar og 300°C i en kontinuerlig prosess. Følgende to alternativer vurderes

- (i) Fordampning ved 1 bar, (ii) Adiabatisk tapsfri kompresjon fra 1 bar til 5 bar, (iii) Oppvarming av dampen til 300°C .
- (i) Pumping fra 1 bar til 5 bar (ii) Oppvarming av væsken til kokepunktet (152°C) og fordampning ved 5 bar, (iii) Oppvarming av dampen til 300°C .

- Tegn et enkelt flytskjema for de to alternativene.
- Beregn for de to alternativene tilført varme og arbeide i hvert trinn.
- Hvorfor vil man i praksis velge alternativet med pumping? Hvorfor er summen av tilført arbeide og varme likt for de to alternativene?

Data. Du kan regne ideell gass og bruke følgende data. Varmekapasiten for vann er $C_p(l) = 4.18 \text{ kJ/kg K}$ (væske) og $C_p(g) = 1.87 \text{ kJ/kg K}$ (damp). Fordampningsvarmen er 2260 kJ/kg ved $100^\circ\text{C}/1\text{bar}$ og 2140 kJ/kg ved $152^\circ\text{C}/5\text{bar}$. For dampen er $\gamma = C_p/C_V = 1.33$. Tettheten av vann er $\rho = 1000 \text{ [kg/m}^3\text{]}$.

Data som vedlegg på eksamen

- Komponentdata:

	M [g/mol]	$c_p^\ominus$ [J/K, mol]	$\Delta_f H^\ominus(298)$ [kJ/mol]	$\Delta_f G^\ominus(298)$ [kJ/mol]
$\text{CH}_4(g)$	16.04	35.31	-74.81	-50.72
$\text{C}_2\text{H}_4(g)$	28.05	43.56	+52.26	+68.15
$\text{C}_2\text{H}_6(g)$	30.07	52.63	-84.68	-32.82
$\text{CO}(g)$	28.01	29.14	-110.53	-137.17
$\text{CO}_2(g)$	44.01	37.11	-393.51	-394.36
$\text{CH}_3\text{OH}(g)$	32.04	43.89	-200.66	-161.96
$\text{HCHO}(g)$	30.03	35.40	-108.57	-102.53
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(g)$	46.07	65.44	-277.69	-174.78
$\text{O}_2(g)$	32.00	29.36	0	0
$\text{H}_2\text{O}(g)$	18.015	33.58	-241.82	-228.57
$\text{H}_2(g)$	2.016	28.82	0	0
$\text{N}_2(g)$	28.01	29.13	0	0
$\text{NO}_2(g)$	46.01	37.20	+33.18	+51.31
$\text{NH}_3(g)$	17.03	35.06	-46.11	-16.41

13.2 Løsning

LØSNINGSFORSLAG

PRØVE - EKSAMEN I FAG SIK2501 – PROSESSTEKNIKK

Ca. Fredag 8. mai 1998

Oppgave 1

Merk at CO_2 er en gass ved $35^\circ C$.

Antall mol gass i beholderen

$$n = \frac{m}{M} = \frac{500g}{44g/mol} = 11.36 \text{ mol}$$

(a) Innsatt tallverdier i vdW tilstandsligning fås ($T = 308K$, $V = 2l$; husk at $1l = 10^{-3}m^3$)

$$p = 192.0 - 117.4 = 74.5 \text{ bar}$$

(b) Arbeid som utføres er

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_{ex} dV = p_{ex}(V_2 - V_1)$$

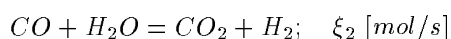
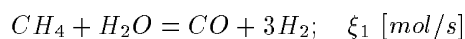
der $p_{ex} = 1 \text{ bar} = 10^5 N/m^2$, $V_1 = 2 \cdot 10^{-3} m^3$ og V_2 er (vi antar at gassen er ideell ved 1 bar og temperaturen i slutttilstanden er $T_2 = 35^\circ C = 308K$)

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_{ex}} = 0.291 m^3$$

som gir at utført arbeide er $W = p_{ex}(V_2 - V_1) = 10^5(0.291 - 0.002) = 28900J$. (hvis vi bruker van der Waals ligning får vi at $p = 0.995$ bar som er svært nær 1 bar, så antagelsen om ideell gass er OK).

Kommentar: Hvis beholderen veier 10 kg og vi antar isoterme forhold så skulle dette være nok til å kaste den 289 m opp i luften, $W = mgh$. Men dette forutsetter at gassen forlater beholderen ved $35^\circ C$ (isotermt) noe som ikke realistisk. I praksis faller temperaturen inni beholderen; for ideell gass med adiabatisk forhold vil vi ha at $T_2/T_1 = (p_2/p_1)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$ (for reell gass blir det mer komplisert og man må bruke termodynamisk diagram eller regne numerisk). Dette betyr at gassen som forlater sylindere har mindre volum og derved at arbeidet som utføres idet gassen forlater beholderen er mindre enn beregnet over. Men det totale arbeidet blir som gitt over og det resterende arbeidet frigjøres etterpå ved at gassen som har forlatt beholderen ekspanderer når den varmes opp til $35^\circ C$ (men dette arbeidet vil kun gi "litt vind" og kan ikke brukes til å løfte opp beholderen).

Oppgave 2



(a) Komponentbalanser gir (mol/s):

$$n_{CH_4} = n_{CH_4}^0 - \xi_1$$

$$n_{H_2O} = n_{H_2O}^0 - \xi_1 - \xi_2$$

$$n_{CO} = n_{CO}^0 + \xi_1 - \xi_2$$

$$n_{CO_2} = n_{CO_2}^0 + \xi_2$$

$$n_{H_2} = n_{H_2}^0 + 3\xi_1 + \xi_2$$

(b) Gitt $n_{tot}^0 = 10000 \text{ mol/s}$ og videre $n_{CH_4}^0 = 3000 \text{ mol/s}$ og $n_{H_2O}^0 = 7000 \text{ mol/s}$.

80% av metanet omsettes $\Rightarrow \xi_1 = 0.8 \cdot 3000 = 2400 \text{ mol/s}$.

Det dannes 770 mol/s $CO_2 \Rightarrow \xi_2 = 770 \text{ mol/s}$.

Vi får da [mol/s]

$$n_{CH_4} = 3000 - 2400 = 600$$

$$n_{H_2O} = 7000 - 2400 - 770 = 3830$$

$$n_{CO} = 2400 - 770 = 1630$$

$$n_{CO_2} = 770$$

$$n_{H_2} = 3 \cdot 2400 + 770 = 7970$$

$$n_{tot} = 14800$$

Sammensetningen blir da

$$x_{CH_4} = 0.0405, \quad x_{H_2O} = 0.2588, \quad x_{CO} = 0.1101, \quad x_{CO_2} = 0.0520, \quad x_{H_2} = 0.5385$$

(c) Energibalansen for en kontinuerlig stasjonær prosess er $H_{ut} = H_{inn} + Q + W$ [J/s]. Her er $W = 0$ og vi får

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

For å evaluere $H_{ut} - H_{inn}$ ser vi på en tenkt prosess som tar innstrømmen (føden) til utstrømmen (produktet):

1. Oppvarming av innstrømmen fra 300°C til 875°C (vi antar konstant varmekapasitet og tar C_p -data fra tabellen vedlagt eksamenssettet):

$$\begin{aligned} \Delta_1 H &= n_{CH_4}^0 \cdot C_{p,CH_4} \cdot (875 - 300) + n_{H_2O}^0 \cdot C_{p,H_2O} \cdot (875 - 300) \\ &= 3000 \cdot 35.31 \cdot 575 + 7000 \cdot 33.58 \cdot 575 = 196.1 \cdot 10^6 \text{ [J/s]} \end{aligned}$$

2. Reaksjon ved 875°C :

$$\begin{aligned}\Delta_2 H &= \xi_1 \cdot \Delta_r H_1^{\ominus} + \xi_2 \cdot \Delta_r H_2^{\ominus} \\ &= 2400 \cdot 246 \cdot 10^3 + 770 \cdot (-38 \cdot 10^3) = 561.1 \cdot 10^6 [J/s]\end{aligned}$$

Vi får da at varmen som må tilføres er

$$Q = H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}} = \Delta_1 H + \Delta_2 H = 757.2 \text{ MW}$$

(d) Likevektskonstanter ved 1148 K (875°C)

$$K_1 = e^{\frac{-\Delta_r G_1^{\ominus}}{RT}} = 1011$$

$$K_2 = e^{\frac{-\Delta_r G_2^{\ominus}}{RT}} = 1$$

Reaksjon 1 er i likevekt (antar ideell gass)

$$\frac{\frac{p_{CO}}{p^0} \left(\frac{p_{H_2}}{p^0} \right)^3}{\frac{p_{CH_4}}{p^0} \frac{p_{H_2O}}{p^0}} = K_1$$

Her er $p^0 = 1 \text{ bar}$ og partialtrykket er $p_i = x_i p$ der p er totaltrykket. Dette gir

$$\frac{x_{CO} \cdot x_{H_2}^3}{x_{CH_4} \cdot x_{H_2O}} \left(\frac{p}{p^0} \right)^2 = K_1$$

Innsatt tallverdier fås da at trykket er

$$p = 1 \text{ bar} \cdot \sqrt{\frac{1011}{1.64}} = 24.8 \text{ bar}$$

For shiftreaksjonen har vi at

$$Q_2 = \frac{x_{CO_2} \cdot x_{H_2}}{x_{CO} \cdot x_{H_2O}} = 0.98$$

som er omtrent likt likevektskonstanten $K_2 = 1$, dvs. reaksjonen er i likevekt.

(e) Fra Le Chatelier's prinsipp: Det dannes flere mol ved reaksjon nr. 1 og den vil derfor være favorisert av lavere trykk, dvs. omsetningsgraden av metan vil øke ved å senke trykket (dette gjelder likevektsmessig; men reaksjonen vil gå langsommere ved lavere trykk og dette vil ha motsatt effekt).

Kommentar. Vi kan også regne på dette ved å anta likevekt og bruke likevektskonstantene funnet over. Vi finner at omsetningsgraden av metan blir 84% ved 20 bar, 94% ved 10 bar og 98% ved 5 bar.

Oppgave 3

(a) Hastighetskonstanten k følger Arrhenius ligning

$$\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{e^{-E/RT_2}}{e^{-E/RT_1}}$$

som med $T_1 = 323\text{K}$, $T_2 = 333\text{K}$, $E/R = 2000\text{K}^{-1}$ og $k(T_1) = 0.166[\text{m}^3/\text{kmol}, \text{s}]$ gir

$$k(T_2) = 0.200 [\text{m}^3/\text{kmol}, \text{s}]$$

(b) Massebalansen for komponent A (Ut = Inn + Dannet) $[\text{kmol A/s}]$:

$$F_A = F_A^0 + r_A V$$

som løst med hensyn på V gir "designligningen" $V = \frac{F_A^0 - F_A}{-r_A}$. Her er $F_A = v c_A$ der $v [\text{m}^3/\text{s}]$ er volumnstrømmen og siden vi har støkiometrisk føde er $c_B = c_A$ og massebalansen gir

$$v c_A = v c_A^0 - k c_A^2 V$$

(c) Innsatt tallverdier ($v = 0.001\text{m}^3/\text{s}$, $V = 0.3\text{m}^3$, $c_A^0 = 0.5\text{kmol}/\text{m}^3$, $k = 0.200\text{m}^3/\text{kmol}, \text{s}$). Vi får annengradsligningen

$$0.06 c_A^2 + 0.001 c_A - 0.0005 = 0$$

som gir $c_A = 0.083\text{kmol}/\text{m}^3$, og omsetningsgraden av A er

$$x_A = \frac{F_A^0 - F_A}{F_A^0} = \frac{c_A^0 - c_A}{c_A^0} = \frac{0.5 - 0.083}{0.5} = 0.834 \quad (83.4\%)$$

Oppgave 4

Her bør det først tegnes et enkelt flytskjema. Vi tar massebalanser over hele prosessen med to innstrømmer (strøm 1 og 2) og to utstrømmer (strøm 3 og produkt) $[\text{kg/s}]$.

$$\text{Total : } m_1 + m_2 = m_3 + m \quad (13.1)$$

$$\text{Kalium : } 0.02 m_1 = 0.02 m \quad (13.2)$$

$$\text{Fosfor : } 0.02 m_2 = 0.03 m \quad (13.3)$$

Løsning:

$$(13.2) \text{ gir : } m_1 = m = 2\text{kg/s}$$

$$(13.3) \text{ gir : } m_2 = \frac{0.03}{0.02} m = 3\text{kg/s}$$

$$(13.1) \text{ gir : } m_3 = m_1 + m_2 - m = 3\text{kg/s}$$

Oppgave 5

(a) Flytskjema

(b) Vi antar konstante varmekapasiteter, $C_p(l) = 4.18 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$ og $C_p(g) = 1.87 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$ (merk at det er en trykkfeil i oppgaveteksten og det skal være kJ og ikke J). Massestrømmen er $m = 1 \text{ kg/s}$.

Alternativ 1.

(i) Fordampning ved 1 bar

$$Q_1 = \Delta_{\text{vap}} H(100^\circ\text{C}) \cdot m = 2260 \text{ kJ/s}$$

(ii) Adiabatisk kompresjon fra 1 til 5 bar

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 5^{0.248} = 1.49$$

som gir $T_2 = 1.49T_1 = 556 \text{ K} = 283^\circ\text{C}$. Tilført arbeide

$$W_{s2} = C_p(g)(T_2 - T_1) \cdot m = 1.87 \cdot 183 \cdot 1 = 342 \text{ kJ/s}$$

(iii) Varme opp gassen

$$Q_3 = 1.87 \cdot (300 - 283) \cdot 1 = 32 \text{ kJ/s}$$

Sum energi tilført i de tre trinnene er

$$Q_1 + W_s + Q_3 = 2260 + 342 + 32 = 2634 \text{ kJ/s}$$

Alternativ 2.

(i) Pumping fra 1 til 5 bar. Pumpearbeide

$$W_{s1} = \dot{V} \cdot \Delta p = \frac{1 \text{ kg/s}}{1000 \text{ kg/m}^3} \cdot (5 - 1) 10^5 = 400 \text{ J/s} = 0.4 \text{ kJ/s}$$

(dette gir en temperaturstigning på ca. 0.1°C som vi kan neglisjere).

(ii) Oppvarming av vannet fra 100°C til 152°C og fordampning ved 152°C (5bar):

$$Q_2 = 4.18 \cdot 52 \cdot 1 + 2140 \cdot 1 = 2357 \text{ kJ/s}$$

(iii) Oppvarming av dampen fra 152°C til 300°C

$$Q_3 = 1.87 \cdot 148 \cdot 1 = 277 \text{ kJ/s}$$

Sum energi tilført i de tre trinnene

$$W_{s1} + Q_2 + Q_3 = 0.4 + 2357 + 277 = 2634 \text{ kJ/s}$$

(c) Pumping (alternativ 1) velges fordi der tilgørte mekaniske arbeidet er mye mindre (0.4 kW i pumpearbeide mot 342 kW i kompresjonsarbeide). Men merk at vi for pumpealternativet må tilføre varmen til fordampning ved en *høyere* temperatur (152°C istedet for 100°C).

Sum energi tilført er det samme for de to alternativene fordi entalpi er en tilstandsfunksjon og den totale energibalansen i begge tilfeller er

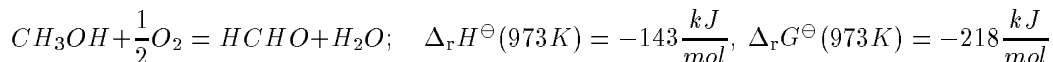
$$H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}} = Q + W$$

der inn- og ut-tilstandene er de samme for de to alternativene.

13.3 Flere oppgaver

Noen med kjemisk reaksjon

Øving 13.1 Formaldehyd ($HCHO$) dannes fra metanol (CH_3OH) ved forbrenning over sølvkatalysator i en gassfasereaktor



(a) Innfør reaksjonsomfanget ξ for reaksjonen og sett opp ligningene som beskriver materialbalansen (du kan betegne føden med N^0 og produktet med N).

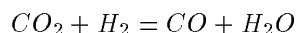
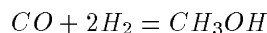
(b) Beregn produktsammensetningen når føden består av 27 mol% metanol, 36% vann, 7% oksygen og 30% nitrogen og det antas fullstendig omsetning av den begrensende reaktanten.

(c) Sette opp ligningen som beskriver energibalansen. Hva er fødetemperaturen dersom reaktoren opererer adiabatisk og temperaturen på produktet er $700^\circ C$. (Løsning: $396.8 K$)

(d) I praksis er det ikke fullstendig omsetning, men reaksjonen er i likevekt ved $700^\circ C$ og 1.5 bar. Beregn fraksjonen av oksygen i produktet (Løsning: $1.45 \cdot 10^{-2}$).

(e) Beregn reaksjonsvarmen og likevektskonstanten ved $600^\circ C$.

Øving 13.2 I en kontinuerlig metanolreaktor som opererer ved 100 bar skjer følgende gassfasereaksjoner



(den siste er "shift"reaksjonen).

(a) Innfør reaksjonsomfanget ξ_j for reaksjonene og sett opp massebalansene (du kan betegne føden med N^0 og produktet med N).

(b) Føden er 5000 mol/s og har følgende sammensetning (i mol%)

$CO : 7.0\%$

$CO_2 : 2.0\%$

$H_2 : 75.0\%$

$CH_4 : 16.0\%$

Beregn produktsammensetningen når $2/3$ av tilført CO og CO_2 omsettes til metanol og det dannes 40 mol/s vann (Løsning: 90 mol/s CO).

(c) Sett opp ligningen som beskriver energibalansen. Føden er ved 150°C og produktet ved 270°C . Hvor mye kjøling trengs i reaktoren? (Bruk komponentdata som gitt på side 13.1) (Løsning: 10.5 MW)

(d) Hva blir produktsammensetningen om det dannes 300 mol/s metanol og shiftreaksjonen er i likevekt ved 270°C (anta at likevektskonstanten for shiftreaksjonen er $K = 0.016$). (Løsning: 86.5 mol/s CO)

(e) Beregn likevektskonstanten for den første reaksjonen ved 270°C og sjekk hvor nær den er likevekt i delspørsmål (d). (Løsning: $K = 0.00076$ og $Q = 0.00069$, dvs. nesten likevekt).

Massebalanser

Øving 13.3 Metanol fjernes fra en gass-strøm der den er blandet med en annen inert gass. Dette gjøres ved å oppløse metanolen i vann i en såkalt absorpsjonskolonne (se figur). 100 mol/s av en gass-strøm med 7 mol% metanol behandles med en strøm med 500 mol/s rent vann slik at den rensede gass-strømmen er fri for metanol. Inertgassen løses ikke i vann.

(a) Sett opp tre uavhengige massebalanser.

(b) Beregn mengde og sammensetning av de to produktstrømmene. (Løsning: f.eks. 507 mol/s vann ut)

Øving 13.4 Det skal lages 3 kg/s av en vannløsning med 20 vekt% etanol og temperatur 50°C . Du har tilgjengelig ren etanol ved 20°C , rent vann ved 20°C og rent vann ved 100°C .

(a) Formuler masse- og energibalansene.

(b) Hvor mye trengs av hver av de tre strømmene? (Data: Varmekapasitet for vann er $c_P = 4.2 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$ og for etanol $c_P = 2.6 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$. Blandingsvarme kan neglisjeres). (Løsning: 0.6, 1.36 og 1.04 kg/s)

Energibalanser og kompresjon

Øving 13.5 En gass med temperatur $T_1 = 400\text{K}$ og trykk $p_1 = 2 \text{ bar}$ strømmer i et rør med hastighet $u_1 = 10 \text{ m/s}$. Gassen går igjennom en innsnevring (2) som vist på figuren. Det kan antas at strømmingen er tapsfri og adiabatisk. Gassen antas ideell med molvekt 35 g/mol og konstant varmekapasitet $c_P = 35 \text{ J/K mol}$. Det skjer ingen akkumulering.

(a) Forklar hvorfor entropien er konstant.

(b) Sett opp energibalansen fra 1 til 2 med kinetisk energi inkludert.

(c) Det er gitt at gassens hastighet i innsnevringen er $u_2 = 50 \text{ m/s}$. Bruk energibalansen til å beregne temperaturen T_2 . (398.8K)

(d) Hva er trykket p_2 i innsnevringen (husk at entropien er konstant)? (1.975 bar)

(f) Sett opp massebalansen fra 1 til 2, og uttrykk denne med tetthet og

hastighet. Bestem arealet i innsnevringen relativt til arealet før innsnevringen, A_2/A_1 . (0.202)

Øving 13.6 *En gass-strøm på 30800 kmol/h med temperatur 76°C skal komprimeres fra 99 til 104 bar. Varmekapasiteten kan antas konstant og lik $c_P = 31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$.*

(a) Hva er arbeidet og temperaturen etter en tapsfri adiabatisk kompresjon? (81.3°C)

(b) Hva er det virkelige arbeidet og temperaturen med en adiabatisk virkningsgrad på 0.74? (82.3°C)

APPENDIX A

Vedlegg