

Norges
teknisk–naturvitenskapelige
universitet
Institutt for kjemisk
prosessteknologi

TKP4120

Prosessteknikk

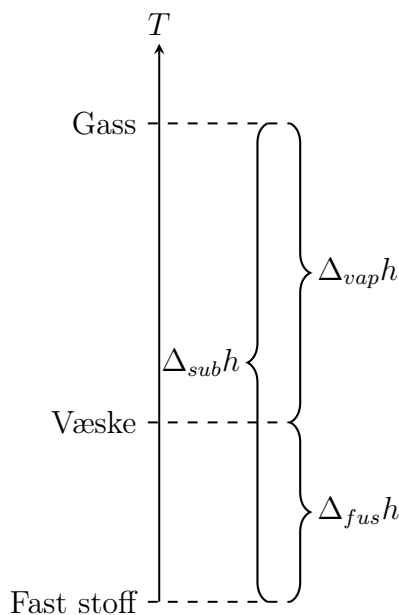
Vår 2012

Løsningsforslag —
Øving 6

NB! Alle temperaturfunksjoner er funksjoner av τ , hvor τ er temperatur. Dette for å ikke forveksle integrasjonsgrenser med at f.eks varmekapasitet er en temperaturfunksjon. Alle integrasjoner utføres sådan med hensyn på variabelen τ , mens T og T_0 alltid vil betegne en gitt temperatur.

I SI Chemical Data er kun sublimasjonsentalpi og fusjonsentalpi (smelting) oppgitt. Sammenhengen mellom sublimasjon, smelting og fordampning er illustrert i figur 1, og kan matematisk uttrykkes:

$$\Delta_{vap}h(\tau) \triangleq \Delta_{sub}h(\tau) - \Delta_{fus}h(\tau)$$



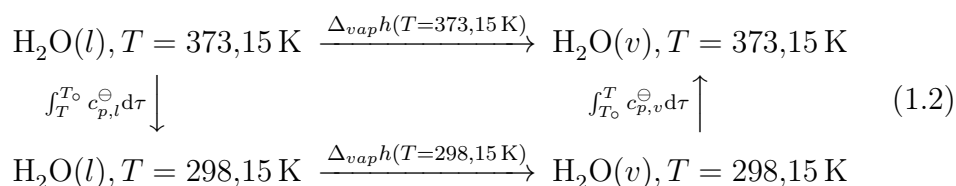
Figur 1: Illustrasjon av sammenheng mellom sublimasjon, smelting og fordampningsentalpi.

- 1 a) Fordampningsentalpi («enthalpy of evaporation») er definert som entalpiforskjellen mellom gass- og væsketilstand ved samme temperatur og trykk.

$$\Delta_{vap}h(\tau) \triangleq h_v(\tau, p^{\text{sat}}) - h_l(\tau, p^{\text{sat}}) \quad (1.1)$$

I ligning (1.1) er τ temperaturen, l er væske (liquid), v er gass (vapour) og p^{sat} er trykket ved metningspunktet (saturation), hvor væsken akkurat er på grensen til å fordampe, og på grensen til å kondensere for damp. For vann ved 100 °C er metningstrykket 1 bar. Små bokstaver (h) indikerer at det opereres med molare eller spesifikke størrelser (kJ mol^{-1} eller kJ kg^{-1}).

Målet er å finne et uttrykk for $\Delta_{\text{vap}}h$. Fra SI Chemical Data er verdier ved 25 °C kjent. Entalpi er en tilstandsfunksjon (endelig verdi er kun avhengig av start- og slutttilstand), hvilket betyr at selve fordampningsprosessen kan deles opp slik det passer leseren (les: regneren). Ligning 1.2 illustrerer hvordan fordampningsprosessen kan deles opp i to alternative «veier».



Siden $\Delta_{\text{vap}}h(T = 373,15 \text{ K})$ er ukjent kan man følge veien om avkjøling til $T = 298,15 \text{ K}$, fordampning og oppvarming til $T = 373,15 \text{ K}$.

Entalpien til vanndamp ved $T = 100 \text{ °C}$ og $p = 1 \text{ bar}$ estimeres fra ligning (1.3).

$$h_v(T, p) = \Delta_f h_v^{\ominus}(T_0, p) + \int_{T_0}^T c_{p,v}^{\ominus}(\tau) d\tau \quad (1.3)$$

Entalpien til vann i væskeform ved $T = 100 \text{ °C}$ og $p = 1 \text{ bar}$ estimeres fra ligning (1.4).

$$h_l(T, p) = \Delta_f h_l^{\ominus}(T_0, p) + \int_{T_0}^T c_{p,l}^{\ominus}(\tau) d\tau \quad (1.4)$$

Innsatt i ligning (1.1) oppnås uttrykket gitt i ligning (1.5)

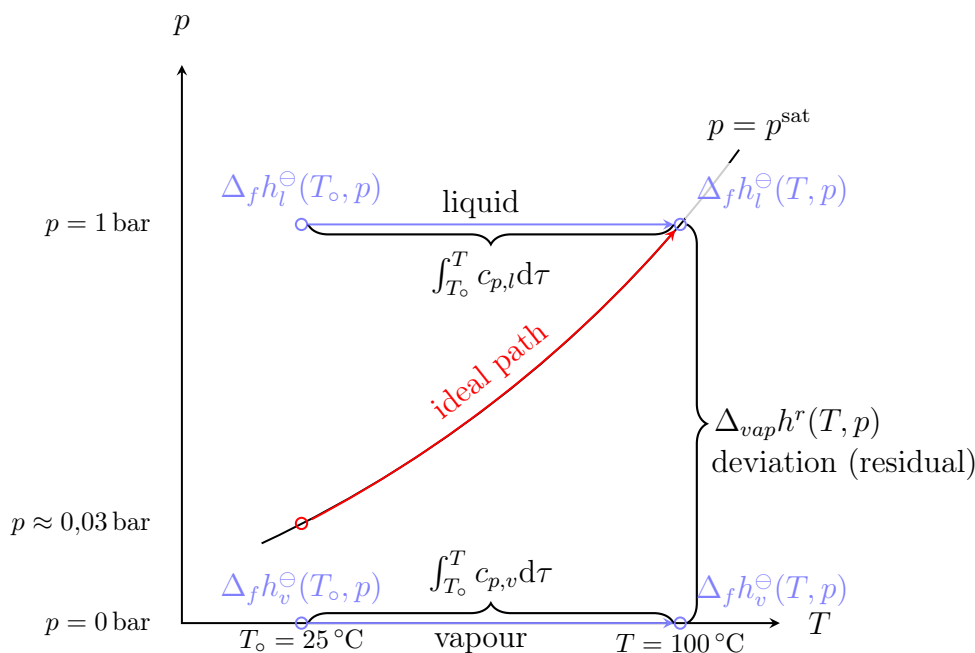
$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}}h(T) &= h_v(T, p^{\text{sat}}) - h_l(T, p^{\text{sat}}) \\ &= \underbrace{(\Delta_f h_v^{\ominus}(T_0, p) - \Delta_f h_l^{\ominus}(T_0, p))}_{\approx \Delta_{\text{vap}}h(T_0, p)} + \underbrace{\int_{T_0}^T c_{p,v}^{\ominus}(\tau) d\tau - \int_{T_0}^T c_{p,l}^{\ominus}(\tau) d\tau}_{\int_{T_0}^T \Delta_{\text{vap}}c_p^{\ominus}(\tau) d\tau} \end{aligned} \quad (1.5)$$

Gjenkjenner det første leddet som *tilnærmet* fordampningsentalpi ved 25 °C og 1 bar. Årsakene til at denne verdien blir tilnærmet er flere:

- Metningstrykket til vann i væskeform ved 25 °C er ikke 1 bar. Dette fremkommer også av første linje i ligning (1.5), hvor trykket på venstre side av ligningen er p^{sat} , mens det på høyre side er p , som ikke nødvendigvis er lik p^{sat} . Se figur 2 for forklaring.
- Vanndamp ved $T = 25 \text{ °C}$ og $p = 1 \text{ bar}$ er en hypotetisk tilstand, hvor tabulert verdi for formasjonsentalpi i SI Chemical Data er for ideell gass. «Oversatt» til reell gass gir, fra definisjonen av ideell gass,

trykket $p = 0$ bar. Dermed er ikke damp og væsketrykket likt, og fordampningsentalpien blir følgelig ikke korrekt. Denne sammenhengen er illustrert i figur 2.

Til tross for punktene over er tilnærmingen relativt god. Justerer man ligningene og integrerer over satureringsstrykket (og gjør utregningene en masterstudent verdig) får man at estimatet har et avvik på rundt $10 - 20 \text{ J mol}^{-1}$. Til sammenligning er fordampningsentalpien til vann ved 100°C i størrelsesorden $40 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$.



Figur 2: Forskjell i estimert og virkelig fordampningsentalpi. Avviket fra ønsket integrasjonsvei («ideal path», rød kurve) er vist ved at det integreres over *konstant varmekapasitet ved konstant trykk* (vannrette, blå kurver). At dampen («vapour») integreres ved $p = 0$ bar kommer av at vanndamp ved 25°C er en hypotetisk tilstand. Siden tilstanden ikke kan måles er verdiene i SI Chemical Data oppgitt for en *hypotetisk, ideell tilstand*, som for en reell gass oppnås ved at trykket går mot null. Det reelle avviket, eller residualet, for entalpieregningene blir dermed $\Delta_{vap} h^r(T)$. *Metningskurven*, $p = p^{\text{sat}}$, deler plottet i et område for damp (under kurven) og et for væske (over kurven). Startpunktet til «ideal path»-kurven (rød sirkel) er ved $p \approx 0,03$ bar fordi metningstrykket til vann er $0,03$ ved 25°C .

Det kan i figur 2 se ut som at $\Delta_{vap} h^r(T)$ beskriver en trykkdifferanse. Dette er ikke tilfellet, da $\Delta_f h_l^{\ominus}(T, p)$ og $\Delta_f h_v^{\ominus}(T, p)$ er punkter i energifunksjoner. At de dukker opp i et T, p -diagram betyr kun at de er beskrevet ved T og p .

Som forklaring på at dampområdet er under kurven kan følgende tankeeksperiment utføres: På Mt. Everest koker vann ved 71°C fordi trykket er lavere enn ved havoverflaten. Om man holder temperaturen ved 71°C

og senker trykket ytterligere vil man være innenfor dampområdet, som da ligger *under* metningskurven (lavere trykk).

For prosessen vet vi at:

$$\begin{aligned}T &= 373,15 \text{ K} \\T_o &= 298,15 \text{ K} \\ \Delta_{vap}h(T_o) &= 44 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f h_v^\ominus(T_o) &= 242 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f h_l^\ominus(T_o) &= 286 \text{ kJ mol}^{-1} \\ c_{p,v}^\ominus(T_o) &= 34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ c_{p,l}^\ominus(T_o) &= 75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

Insatt i ligning (1.5) gir estimatet $\Delta_{vap}h(T = 373,15 \text{ K}) \approx \underline{40,9 \text{ kJ mol}^{-1}}$.

- b) Et lukket system er et system som ikke utveksler masse med omgivelsene, og i en isoterm prosess holdes temperaturen i systemet konstant. Et eksempel på en lukket, reversibel prosess er sylinder med et stempel som glir friksjonsfritt. Se figur 3. Kondensering er det motsatte av fordampning. For en isoterm kondenseringsreaksjon vil $\Delta_{cnd}h(\tau) = -\Delta_{vap}h(\tau)$. Trykket, p , i stempelet er konstant lik trykket til omgivelsene, p_{ext} , etter som stempelet vil justere sin posisjon etter hvert som volumet forandres. For å holde temperaturen konstant må varmen avgitt ved kondenseringen fjernes fra systemet (Q). Termodynamikkens 1. lov, eller energibalansen for et lukket system, er på reversibel form:

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q + W \\ &= Q + \int_{V_o}^{V_f} -p_{ext} dV\end{aligned}\tag{1.6a}$$

$$\begin{aligned}&= Q - p\Delta V \\ &\updownarrow \\ Q &= \Delta U + p\Delta V \\ &= \Delta H\end{aligned}\tag{1.6b}$$

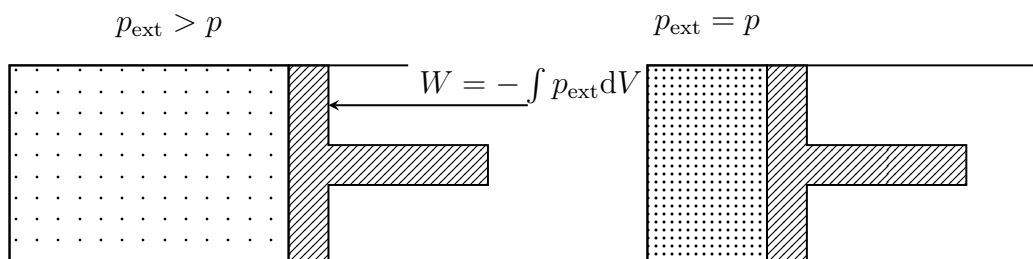
ΔV bestemmes fra volumendringen ved kondensasjonen, som kan uttrykkes som gitt i ligning (1.7).

$$\Delta V = V_l - V_g = n \left(\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O(l)}}} - \frac{RT}{p} \right)\tag{1.7}$$

n er antall mol, $M_{\text{H}_2\text{O}}$ er molar masse for vann, $\rho_{\text{H}_2\text{O(l)}}$ er tetthet til vann ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} \approx 10^3 \text{ kg m}^{-3}$) i væskeform, R er gasskonstanten og T og p er temperaturen og trykket til gassen. Innsatt i ligning 1.7 fås $\Delta V = \underline{-0,0306 \text{ m}^3}$. Det observeres at $V_l \lll V_g$.

Fra a) er $Q = \underline{-40,9 \text{ kJ mol}^{-1}}$. Arbeidet, W , er gitt fra det eksterne trykket og volumendringen, $W = -\int_{V_o}^{V_f} p_{ext} dV = \underline{3,1 \text{ kJ}}$, og utføres på

systemet av omgivelsene. Indre energi kan enten bestemmes direkte fra termodynamikkens 1. lov (ligning (1.6a)), eller fra definisjonen av entalpi (ligning (1.6b)). Uansett fremgangsmåte er $\Delta U = -37,8 \text{ kJ}$.



Figur 3: Skjematisk fremstilling av et stempel

- 2 a) Varmekapasitet er generelt en funksjon av temperaturen, $c_p = c_p(\tau)$. Varmekapasiteten må derfor antas konstant over temperaturintervallet for alle komponenter. De oppgitte varmekapasitetene er ved $T = 298,15 \text{ K}$. Temperaturintervallet vi ser på er $\Delta T = 1000 \text{ K}$, så det vil være mer korrekt å benytte en gjennomsnittlig varmekapasitet over hele intervallet ($c_p^{\text{avg}} = (c_p(T_1) + c_p(T_2))/2$).
- b) Entalpiendringen over «Water-gas shift»-reaksjonen, $\Delta_{rx}H$, er definert som:

$$\Delta_{rx}h(T_o) \triangleq \sum_i h_i(T_o) - \sum_j h_j(T_o) \quad (2.1)$$

hvor i er produktkomponenter, j er reaktantkomponenter og T_o er temperaturen. Entalpien for en komponent, k , ved en annen temperatur, T , er gitt i ligning (2.2).

$$h_k(\tau) = h_k(T_o) + \int_{T_o}^T c_{p,k}(\tau) d\tau \quad (2.2)$$

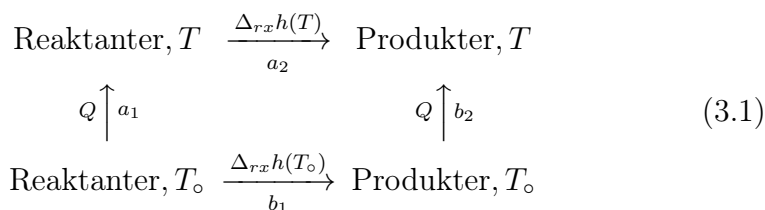
Substituerer uttrykket i ligning (2.2) i ligning (2.1) og finner at reaksjonentalpien ved $T = 1273,15 \text{ K}$ er gitt ved

$$\Delta_{rx}h(\tau) = \Delta_{rx}h(T_o) + \int_{T_o}^T \Delta_{rx}c_p(\tau) d\tau \quad (2.3)$$

hvor $\Delta_{rx}c_p = c_{p,\text{CO}_2} + c_{p,\text{H}_2} - c_{p,\text{CO}} - c_{p,\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$. Innsatt i ligning (2.3) beregnes $\Delta_{rx}h(T = 1273,15 \text{ K}) = -37,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- c) En reaksjon er eksoterm om $\Delta_{rx}h < 0$, hvilket betyr at «Water-gas shift»-reaksjonen fortsatt er eksoterm ved $1273,15 \text{ K}$.

- 3 a) Ved å forutsette slutt-temperatur over 373,15 K (100 °C) kan det antas at produktet er i gassfase.
- b) Vi antar igjen at varmekapasiteten kan antas konstant over temperaturintervallet, og lik referansekapasiteten, c_p^\ominus , gitt i SI Chemical Data.
- c) For å bestemme endelig temperatur i brennkammeret må endringen i entalpi for prosessen bestemmes, $\Delta_{rx}h(\tau)$. Som i oppgave 1 kan vi velge alternative «veier» for å utføre beregningene siden entalpi er en tilstandsfunksjon:



- i) Først varme reaktantene fra T_o til T , steg a_1 , for deretter la reaksjonen utføres ved slutt-temperaturen, T , steg a_2 .
- ii) Først la reaksjonen utføres ved T_o , steg b_1 , for så å varme produktene til slutt-temperaturen T .

Det er viktig å merke seg at samtlige alternativer er *tenkte* reaksjonsveier, ikke en nøyaktig fysikalsk tolkning av reaksjonsforløpet. Understreker igjen at dette er noe vi kan gjøre fordi entalpi er en energifunksjon som er uavhengig av veien vi integrerer over, altså kun avhengig av start- og sluttpunktet for integrasjonen.

Velger alternativ i). Finner fra SI Chemical Data at $c_p^\ominus = 34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Steg a_1 : Oppvarming. Antall mol gass som skal varmes er 1 mol H_2 og 0,5 mol O_2 . For å finne mengden nitrogen og argon må det trikses litt. Mengden luft er gitt fra sammensetningen og mengden oksygen nødvendig:

$$0,5\text{O}_2 + n_{\text{N}_2} + n_{\text{Ar}} = c \quad (3.2)$$

hvor c er totalt antall mol. $x_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2}/c = 0,21$, så $c = 50/21$. Tilsvarende for nitrogen: $x_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2}/(50/21) = 0,78$ som gir $n_{\text{N}_2} = 13/7$. Argon er da $n_{\text{Ar}} = 1/42$. Inkludert hydrogen blir det totalt $n = 71/21$ mol gass. Varmekapasitetene til gassene, unntatt vann, er funnet fra tabell 4 i SICD, antatt konstante over temperaturintervallet og oppsummert i tabell 1. Varmekapasiteten til vann er gitt i SICD til $c_{p,\text{H}_2\text{O(g)}}^\ominus = 34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Tabell 1: Tabell for beregning av varmekapasiteter i gassblandingen.

Komp.	c_p^\ominus [J g ⁻¹ K ⁻¹]	#atomer	atom-masse [g mol ⁻¹]	c_p^\ominus [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
Ar	0,52	1	39,95	20,77
H ₂	14,3	2	1,008	28,83
N ₂	1,04	2	14,01	29,14
O ₂	0,92	2	16,00	29,44

Beregner endringen i entalpi for blandingen ved oppvarming fra $T_o = 298,15$ K til T :

$$\Delta h_{a1}(\tau) = (n_{\text{Ar}}c_{p,\text{Ar}} + n_{\text{H}_2}c_{p,\text{H}_2} + n_{\text{N}_2}c_{p,\text{N}_2} + n_{\text{O}_2}c_{p,\text{O}_2})(T - T_o) \quad (3.3a)$$

$$= 98,16(T - 298,15) \quad (3.3b)$$

Steg a_2 : Reaksjon. For å bestemme reaksjonsentalpien ved T må varmekapasiteten til blandingen etter reaksjon beregnes. Antall mol nitrogen og argon er som før reaksjonen, mens $n_{\text{H}_2\text{O(g)}} = 1$. Dermed er $\Delta_{rx}c_p = (n_{\text{Ar}}c_{p,\text{Ar}} + n_{\text{N}_2}c_{p,\text{N}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}c_{p,\text{H}_2\text{O}}) - c_p^{\text{pre rx}} = -9,55 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\Delta_{rx}h_{a2}(\tau) = \Delta_{rx}h(T_o) + \int_{T_o}^T \Delta_{rx}c_p dT \quad (3.4a)$$

$$= \Delta_{rx}h(T_o) - \Delta_{rx}c_p(T - T_o) \quad (3.4b)$$

Den totale entalpiforandringen for hele prosessen med oppvarming og reaksjon er da $\Delta_{rx}h(\tau) = \Delta h_{a1}(\tau) + \Delta_{rx}h_{a2}(\tau)$. Fra energibalansen er $\Delta H = Q$. 95 % av *reaksjonsvarmen* overføres til omgivelsene, $Q = 0,95\Delta_{rx}h_{a2}(\tau)$. Innsatt for Q fås da:

$$\Delta h_{a1}(\tau) + \Delta_{rx}h_{a2}(\tau) = 0,95\Delta_{rx}h_{a2}(\tau) \quad (3.5a)$$

$$\Delta h_{a1}(\tau) = -0,05\Delta_{rx}h_{a2} \quad (3.5b)$$

$$98,16(T - 298,15) = -0,05[\Delta_{rx}h(T_o) - \Delta_{rx}c_p(T - T_o)] \quad (3.5c)$$

hvor $\Delta_{rx}h(T_o) = 242 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$, $T_o = 298,15$ K og

$\Delta_{rx}c_p = -9,55 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Løser denne ligningen med hensyn på T og finner $T = 422$ K.

Kommentarer: Grunnen til at det kun er reaksjonsvarmen $\Delta_{rx}h_{a2}(\tau)$ som bidrar til varmeoverføring til omgivelsene, og ikke entalpiforandringen for hele prosessen, er at oppvarmingen foretatt i steg a_1 må foregå på et eller annet tidspunkt, og vil

således beslaglegge energi som ikke kan overføres til omgivelsene. Det vil være «noe» ufysikalsk om en gass som holder 25 °C avgir varme ved 150 °C.

Senere i emnet vil vi se på stasjonære, kontinuerlige prosesser der energibalansen blir den samme: $\Delta\hat{h} = \hat{h}_{\text{ut}} - \hat{h}_{\text{inn}} = \hat{q} + W_s$. Merk at $\Delta\hat{h}$ her er forskjell i entalpi for strømmer og ikke endring for system. Svaret i oppgave 3, $T = 422 \text{ K}$ vil da også være utløpstemperaturen for en kontinuerlig forbrenning av hydrogen der 95 % av forbrenningsvarmen avgis til omgivelsene (som varmestrøm, \hat{q} , eller akselarbeid, w_s). Dette kan for eksempel representere en forbrenningsmotor.