

Bilance procesov brez reakcije

Kemijsko inženirstvo 2
Snovne in energijske bilance



Izračuni lastnosti stanj

- Izračun lastnosti stanj v smislu sprememb notranje energije in entalpije, povezanih s procesom:
 - spremembe v P pri nespremenjeni T in agregatnem stanju
 - spremembe v T pri nespremenjenem P in agregatnem stanju
 - fazni prehodi pri nespremenjeni T in P (taljenje, nastajanje trdne faze, izparevanje, kondenzacija in sublimacija)
 - mešanje dveh kapljevini ali raztapljanje plina oziroma trdnine v kapljevini pri nespremenjeni T in P
 - kemijska reakcija pri nespremenjeni T in P (nadaljevanje)
- Spomnimo se, da sta $\Delta\hat{H}$ in $\Delta\hat{U}$ lastnosti *stanj*, kar pomeni, da je Δ odvisna samo od začetnega in končnega stanja, ne pa *poti*, po kateri pridemo iz enega v drugega

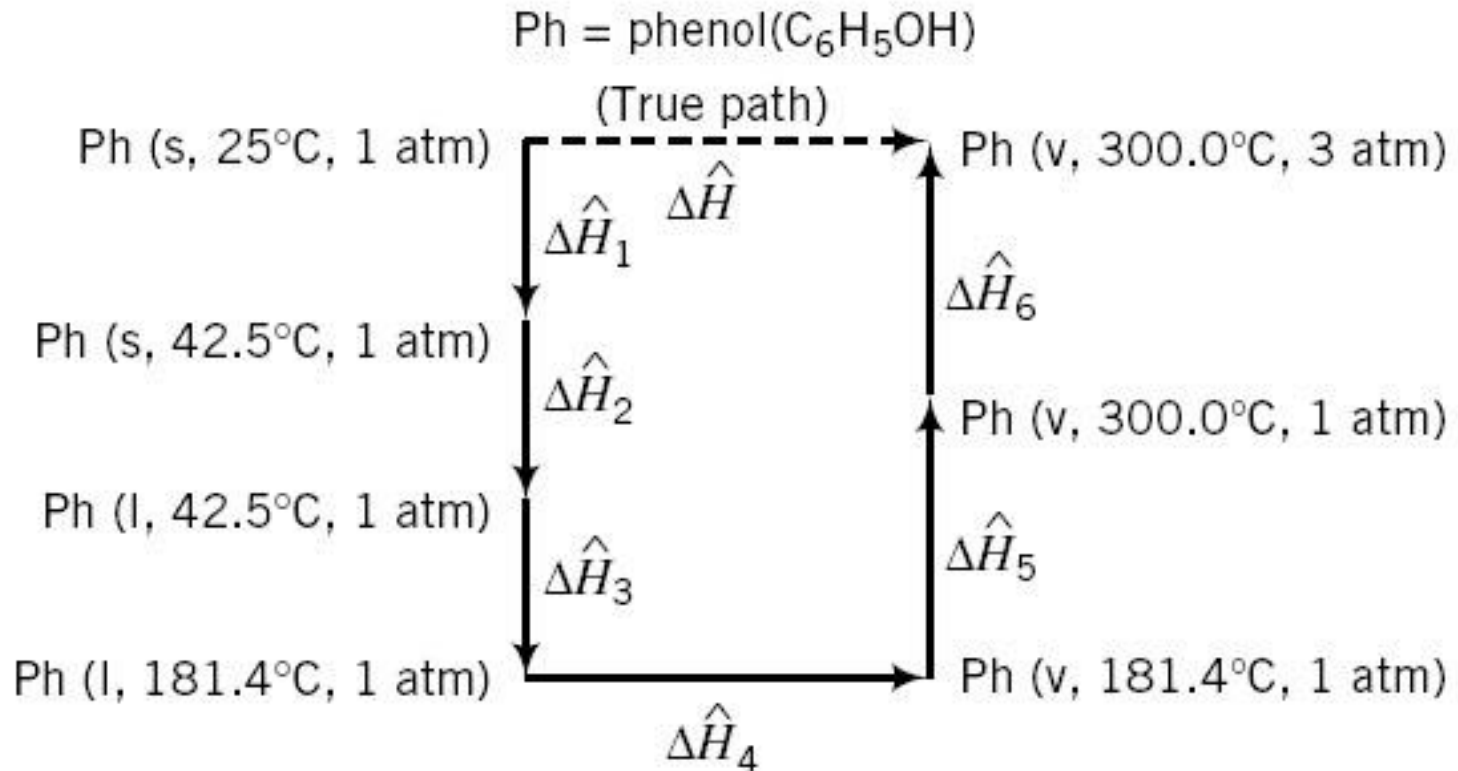


Predpostavljena pot procesa

- Ker so obravnavane lastnosti odvisne zgolj od začetnega in končnega stanja, lahko pot slednjima predpostavimo.
- *Predpostavljeno pot procesa* si zamislimo med začetnim in končnim stanjem z namenom izračuna spremembe lastnosti stanja.



Predpostavljena pot procesa



$$\Delta\hat{H} = \Delta\hat{H}_1 + \Delta\hat{H}_2 + \Delta\hat{H}_3 + \Delta\hat{H}_4 + \Delta\hat{H}_5 + \Delta\hat{H}_6$$



Postopek izračuna energijske bilance

1. Izvedemo vse potrebne izračuna snovnih bilanc.
2. Zapišemo ustrezno obliko energijske bilance (zaprt ali odprt sistem) in izbrišemo člene, ki so enaki nič ali pa zanemarljivi za dan sistem procesa.
3. Izberemo referenčno stanje (faza, temperatura in tlak) za vsako komponento, ki nastopa v procesu.



Postopek izračuna energijske bilance

4. Pripravimo preglednico s stolpci za začetne in končne vrednosti in specifične notranje energije (zaprti sistemi s konstantno V) ali vstopnimi/izstopnimi pretoki komponent za vsako snov ter specifičnimi entalpijami (odprt sistem). \hat{U}_i in \hat{H}_i morata biti določena glede na izbrano referenčno stanje.
 5. Izračunamo zahtevane vrednosti \hat{U}_i in \hat{H}_i ter vstavimo vrednosti na ustrezno mesto v preglednici.
- To je eno izmed žarišč energijskih bilanc.



Postopek izračuna energijske bilance

6. Izračunamo:

- odprti sistemi

$$\Delta \dot{H} = \sum_{iz} \dot{m}_i \hat{H}_i - \sum_v \dot{m}_i \hat{H}_i \quad \text{ali} \quad \sum_{iz} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_v \dot{n}_i \hat{H}_i$$

- zaprti sistemi

$$\Delta U = \sum_{iz} m_i \hat{U}_i - \sum_v m_i \hat{U}_i \quad \text{ali} \quad \sum_{iz} n_i \hat{U}_i - \sum_v n_i \hat{U}_i$$



Postopek izračuna energijske bilance

7. Izračunamo kakršno koli delo, člene za E_k ali E_p , ki še niso izpadli iz energijske bilance.
8. Rešimo energijsko bilanco za neznano spremenljivko.

$$\Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_k + \Delta \dot{E}_p = \dot{Q} - \dot{W}_s$$

- odprti sistemi

$$\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = Q - W$$

- zaprti sistemi



Energijska bilanca za kondenzator

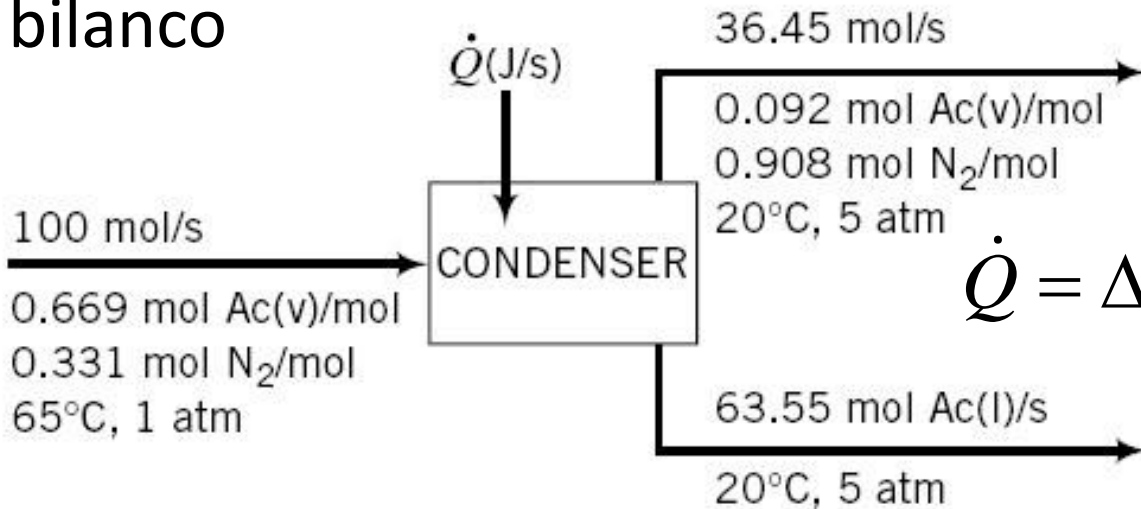
- Delna kondenzacija acetona iz dušika.
- Stacionarno obratovanje.

1. ni potreben izračun snovne bilance

2. poenostavimo energijsko bilanco

$$\Delta\dot{H} + \cancel{\Delta\dot{E}_k} + \cancel{\Delta\dot{E}_p} = \dot{Q} - \cancel{\dot{W}_s}$$

bilanco



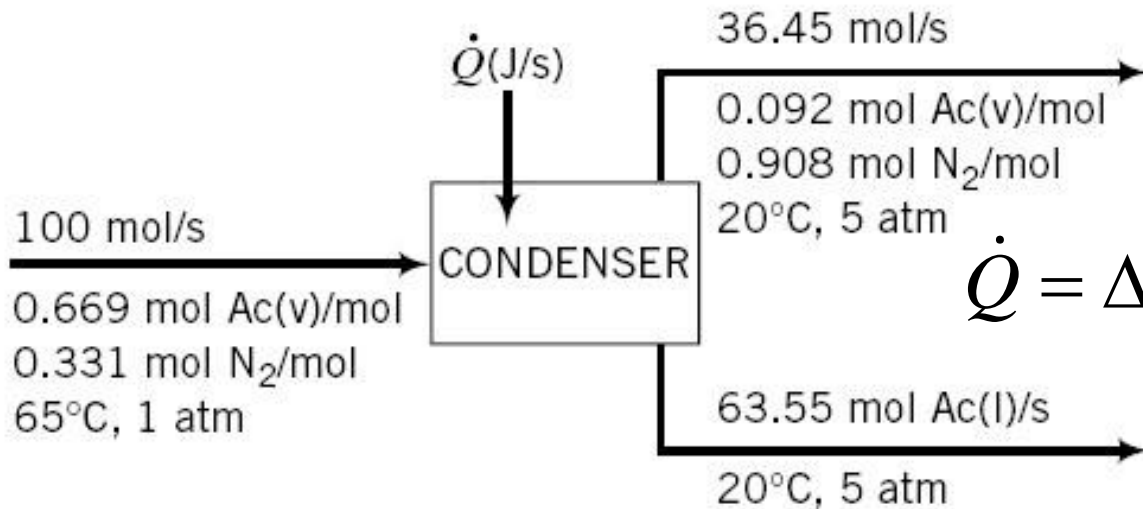
$$\dot{Q} = \Delta\dot{H} = \sum_{iz} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_v \dot{n}_i \hat{H}_i$$



Energijska bilanca za kondenzator

3. Izberemo referenčno stanje

- N₂: uporaba referenčnih stanj za nanizane podatke (plin, 1 atm in 25 ° C)
- aceton: nanizani podatki niso na voljo; uporabimo pogoje za enega od procesnih tokov (kapljevina, 5 atm in 20 ° C)



$$\dot{Q} = \Delta\dot{H} = \sum_{iz} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_v \dot{n}_i \hat{H}_i$$



Energijska bilanca za kondenzator

4. Pripravimo preglednico entalpij vstop/izstop

References: Ac(l, 20°C, 5 atm), N₂(g, 25°C, 1 atm)

Substance	\dot{n}_{in} (mol/s)	\hat{H}_{in} (kJ/mol)	\dot{n}_{out} (mol/s)	\hat{H}_{out} (kJ/mol)
Ac(v)	66.9	\hat{H}_1	3.35	\hat{H}_3
Ac(l)	—	—	63.55	0
N ₂	33.1	\hat{H}_2	33.1	\hat{H}_4

- N₂ je prisoten v eni sami fazi (g) na vstopu/izstopu, tako da zanj potrebujemo 1 vrstico v preglednici.
- Aceton v kapljevinski fazi ne vstopa, kar je v preglednici označeno z prečrtanim vstopom.
- Izstopni aceton v kapljevinski fazi je izbran kot referenčno stanje, tako da velja $\hat{H} = 0$.
- Označimo neznane vrednosti \hat{H}_i .

Energijska bilanca za kondenzator

5. Izračunamo neznane entalpije.

References: Ac(l, 20°C, 5 atm), N₂(g, 25°C, 1 atm)

Substance	\dot{n}_{in} (mol/s)	\hat{H}_{in} (kJ/mol)	\dot{n}_{out} (mol/s)	\hat{H}_{out} (kJ/mol)
Ac(v)	66.9	\hat{H}_1	3.35	\hat{H}_3
Ac(l)	—	—	63.55	0
N ₂	33.1	\hat{H}_2	33.1	\hat{H}_4

$$\Delta\hat{H}_1 = \Delta\hat{H} \text{ za aceton (l, 20 °C, 5 atm} \rightarrow \text{g, 65 °C, 1 atm)}$$



Energijska bilanca za kondenzator

Predpostavljena pot procesa za to spremembo:

$$\begin{aligned}\Delta\hat{H}_1 &= \Delta\hat{H} \text{ za aceton } (l, 20 \text{ }^\circ\text{C}, 5 \text{ atm} \rightarrow g, 65 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) \\ &= \Delta\hat{H}_{1a} + \Delta\hat{H}_{1b} + \Delta\hat{H}_{1c} + \Delta\hat{H}_{1d}\end{aligned}$$

$$\Delta\hat{H}_{1a} = \Delta\hat{H}_{Ac} (l, 20 \text{ }^\circ\text{C}, 5 \text{ atm} \rightarrow l, 20 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$$

$$\Delta\hat{H}_{1b} = \Delta\hat{H}_{Ac} (l, 20 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm} \rightarrow l, 56 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$$

$$\Delta\hat{H}_{1c} = \Delta\hat{H}_{Ac} (l, 56 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm} \rightarrow v, 56 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$$

$$\Delta\hat{H}_{1d} = \Delta\hat{H}_{Ac} (v, 56 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm} \rightarrow v, 65 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$$



Energijska bilanca za kondenzator

Predpostavljena pot procesa za to spremembo:

$$\begin{aligned}\Delta\hat{H}_1 &= \Delta\hat{H} \text{ za aceton } (l, 20^\circ\text{C}, 5 \text{ atm} \rightarrow g, 65^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) \\ &= \Delta\hat{H}_{1a} + \Delta\hat{H}_{1b} + \Delta\hat{H}_{1c} + \Delta\hat{H}_{1d}\end{aligned}$$

$$\Delta\hat{H}_{1a} = \Delta\hat{H}_{Ac} (l, 20^\circ\text{C}, 5 \text{ atm} \rightarrow l, 20^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$$

Sprememba v tlaku pri nespremenjeni temperaturi

Z meritvami je bilo ugotovljeno, da $\hat{U} \neq f(P)$ za trdne snovi in kapljevine pri enaki T, kar velja tudi za specifično prostornino.

Če se P trdne snovi ali kapljevine spreminja pri nespremenjeni T, potem velja

$$\Delta\hat{U} \approx 0 \quad \text{in} \quad \Delta\hat{H} \left[= \Delta\hat{U} + \Delta(P\hat{V}) \right] \approx \hat{V}\Delta P$$



Energijska bilanca za kondenzator

Predpostavljena pot procesa za to spremembo:

$$\begin{aligned}\Delta\hat{H}_1 &= \Delta\hat{H} \text{ za aceton (l, } 20 \text{ }^\circ\text{C, } 5 \text{ atm} \rightarrow \text{g, } 65 \text{ }^\circ\text{C, } 1 \text{ atm)} \\ &= \Delta\hat{H}_{1a} + \Delta\hat{H}_{1b} + \Delta\hat{H}_{1c} + \Delta\hat{H}_{1d}\end{aligned}$$

$$\Delta\hat{H}_{1a} = \Delta\hat{H}_{Ac} \left(\text{l, } 20 \text{ }^\circ\text{C, } 5 \text{ atm} \rightarrow \text{l, } 20 \text{ }^\circ\text{C, } 1 \text{ atm} \right)$$

$$\Delta\hat{H}_{1b} = \Delta\hat{H}_{Ac} \left(\text{l, } 20 \text{ }^\circ\text{C, } 1 \text{ atm} \rightarrow \text{l, } 56 \text{ }^\circ\text{C, } 1 \text{ atm} \right)$$

$$\Delta\hat{H}_{1c} = \Delta\hat{H}_{Ac} \left(\text{l, } 56 \text{ }^\circ\text{C, } 1 \text{ atm} \rightarrow \text{v, } 56 \text{ }^\circ\text{C, } 1 \text{ atm} \right)$$

$$\Delta\hat{H}_{1d} = \Delta\hat{H}_{Ac} \left(\text{v, } 56 \text{ }^\circ\text{C, } 1 \text{ atm} \rightarrow \text{v, } 65 \text{ }^\circ\text{C, } 1 \text{ atm} \right)$$



Energijska bilanca za kondenzator

Predpostavljena pot procesa za to spremembo:

$$\begin{aligned}\Delta\hat{H}_1 &= \Delta\hat{H} \text{ za aceton } (l, 20 \text{ }^\circ\text{C}, 5 \text{ atm} \rightarrow g, 65 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) \\ &= \Delta\hat{H}_{1a} + \Delta\hat{H}_{1b} + \Delta\hat{H}_{1c} + \Delta\hat{H}_{1d}\end{aligned}$$

Sprememba v temperaturi pri nespremenjenem tlaku

$$\Delta\hat{H}_{1b} = \Delta\hat{H}_{Ac} (l, 20 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm} \rightarrow l, 56 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$$

- integriramo “toplotno kapaciteto pri nespremenjenem tlaku”

$$\Delta\hat{H}_{1d} = \Delta\hat{H}_{Ac} (v, 56 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm} \rightarrow v, 65 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$$



Energijska bilanca za kondenzator

$$\Delta \hat{H}_{1b} = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,l} dT = \int_{20^\circ\text{C}}^{56^\circ\text{C}} (0,123 + 18,6 \times 10^{-5} T) dT$$

$$\Delta \hat{H}_{1d} = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,v} dT = \int_{56^\circ\text{C}}^{65^\circ\text{C}} (0,07196 + 20,10 \times 10^{-5} T - 12,78 \times 10^{-8} T^2 + 34,76 \times 10^{-12} T^3) dT$$

Sprememba v temperaturi pri nespremenjenem tlaku

$$\Delta \hat{H}_{1b} = \Delta \hat{H}_{Ac} (l, 20^\circ\text{C}, 1\text{ atm} \rightarrow 56^\circ\text{C}, 1\text{ atm})$$

- integriramo “toplotno kapaciteto pri nespremenjenem tlaku”

$$\Delta \hat{H}_{1d} = \Delta \hat{H}_{Ac} (v, 56^\circ\text{C}, 1\text{ atm} \rightarrow 65^\circ\text{C}, 1\text{ atm})$$



Energijska bilanca za kondenzator

Predpostavljena pot procesa za to spremembo:

$$\begin{aligned}\Delta\hat{H}_1 &= \Delta\hat{H} \text{ za aceton } (l, 20 \text{ }^\circ\text{C}, 5 \text{ atm} \rightarrow g, 65 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) \\ &= \Delta\hat{H}_{1a} + \Delta\hat{H}_{1b} + \Delta\hat{H}_{1c} + \Delta\hat{H}_{1d}\end{aligned}$$

$$\Delta\hat{H}_{1a} = \Delta\hat{H}_{Ac} (l, 20 \text{ }^\circ\text{C}, 5 \text{ atm} \rightarrow l, 20 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$$

$$\Delta\hat{H}_{1b} = \Delta\hat{H}_{Ac} (l, 20 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm} \rightarrow l, 56 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$$

$$\Delta\hat{H}_{1c} = \Delta\hat{H}_{Ac} (l, 56 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm} \rightarrow v, 56 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$$

$$\Delta\hat{H}_{1d} = \Delta\hat{H}_{Ac} (v, 56 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm} \rightarrow v, 65 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$$



Energijska bilanca za kondenzator

Predpostavljena pot procesa za to spremembo:

$$\begin{aligned}\Delta\hat{H}_1 &= \Delta\hat{H} \text{ za aceton } (l, 20 \text{ }^\circ\text{C}, 5 \text{ atm} \rightarrow g, 65 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) \\ &= \Delta\hat{H}_{1a} + \Delta\hat{H}_{1b} + \Delta\hat{H}_{1c} + \Delta\hat{H}_{1d}\end{aligned}$$

Fazni prehod pri nespremenjenem tlaku in temperaturi

- Za prehod kapljevina \rightarrow para, uporabimo $\Delta\hat{H}_{\text{vap}}$

$$\Delta\hat{H}_{1c} = \Delta\hat{H}_{\text{Ac}} (l, 56 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm} \rightarrow v, 56 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$$



Energijska bilanca za kondenzator

5. Izračunamo neznane entalpije.

References: Ac(l, 20°C, 5 atm), N₂(g, 25°C, 1 atm)

Substance	\dot{n}_{in} (mol/s)	\hat{H}_{in} (kJ/mol)	\dot{n}_{out} (mol/s)	\hat{H}_{out} (kJ/mol)
Ac(v)	66.9	35,7	3.35	32,0
Ac(l)	—	—	63.55	0
N ₂	33.1	1,16	33.1	-0,10



Energijska bilanca za kondenzator

6. Izračunamo $\Delta\dot{H}$

References: Ac(l, 20°C, 5 atm), N₂(g, 25°C, 1 atm)

Substance	\dot{n}_{in} (mol/s)	\hat{H}_{in} (kJ/mol)	\dot{n}_{out} (mol/s)	\hat{H}_{out} (kJ/mol)
Ac(v)	66.9	35,7	3.35	32,0
Ac(l)	—	—	63.55	0
N ₂	33.1	1,16	33.1	-0,10

$$\Delta\dot{H} = \sum_{iz} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_v \dot{n}_i \hat{H}_i = 3,35 \frac{mol}{s} \left(32,0 \frac{kJ}{mol} \right) + 63,55 \frac{mol}{s} \left(0 \frac{kJ}{mol} \right) + 33,1 \frac{mol}{s} \left(-0,10 \frac{kJ}{mol} \right) - \left[66,9 \frac{mol}{s} \left(35,7 \frac{kJ}{mol} \right) + 33,1 \frac{mol}{s} \left(1,16 \frac{kJ}{mol} \right) \right] = -2330 \frac{kJ}{s}$$



Energijska bilanca za kondenzator

7. Izračunamo člene za delo in/ali energijo, ki niso enaki nič

$$\dot{Q} = \Delta\dot{H} = -2330 \frac{\text{kJ}}{\text{s}}$$



Sprememba P pri nespremenjeni T

- Z meritvami je bilo ugotovljeno, da $\hat{U} \neq f(P)$ za trdne snovi in kapljevine pri enaki T, kar velja tudi za specifično prostornino. Če se P trdne snovi ali kapljevine spreminja pri nespremenjeni T, potem velja

$$\Delta\hat{U} \approx 0 \quad \text{in} \quad \Delta\hat{H} \left[= \Delta\hat{U} + \Delta(P\hat{V}) \right] \approx \hat{V}\Delta P$$

- Tako \hat{U} kot \hat{H} sta za idealne pline neodvisna od tlaka. Na ta način lahko v splošnem privzamemo, da velja $\Delta\hat{U} \approx 0$ in $\Delta\hat{H} \approx 0$ za plin, ki je podvržen izotermni spremembi tlaka, razen če imamo opravka s plini, globoko pod 0°C ali krepko nad 1 atm, oziroma če so dostopne preglednice za \hat{U} ter \hat{H} kot $f(T,P)$.
- Če je obnašanje plinov daleč od idealnega ali so le-ti podvrženi velikim ΔP , moramo uporabiti preglednice z lastnostmi oziroma zahtevne termodinamične zveze

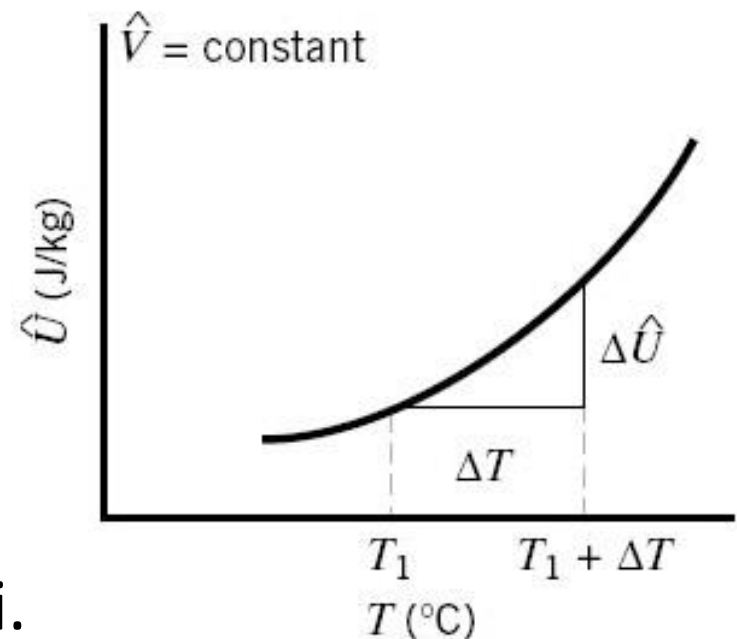


Sprememba T nespremenjenem P

- *Zaznana toplota* se nanaša na preneseno toploto, ki zviša ali zniža temperaturo mešanice snovi.
- Toploto, ki je potrebna za nastanek spremembe v sistemu, lahko določimo iz 1. zakona termodinamike:

$$Q = \Delta U \quad \text{ali} \quad \dot{Q} = \Delta \dot{H}$$

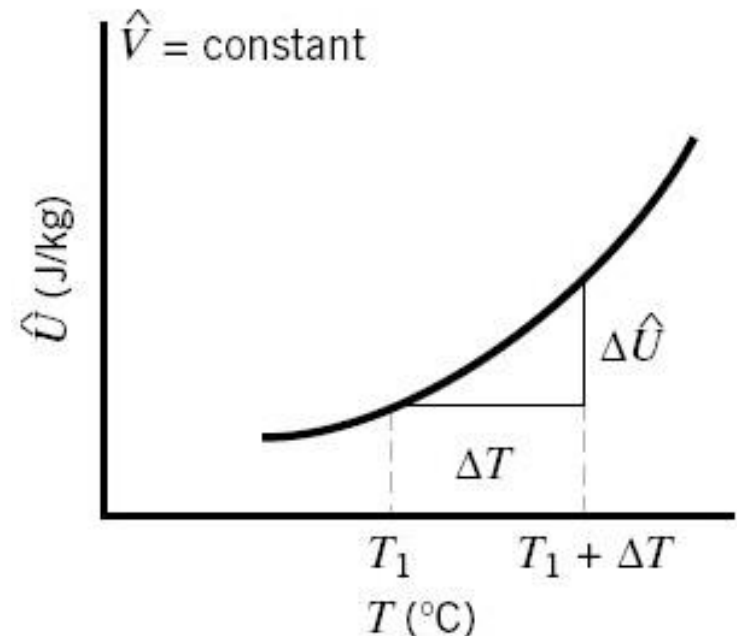
- $\hat{U} = f(T)$ kot je prikazano na sliki.



Sprememba T nespremenjenem P

- Naklon te krivulje, ko gre $\Delta T \rightarrow 0$ imenujemo *toplotna kapaciteta pri nespremenjeni prostornini*, C_v .

$$C_v = \left\{ \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta \hat{U}}{\Delta T} \right\} = \left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial T} \right)_v$$



- Ta zveza v splošnem NI premo sorazmerna.



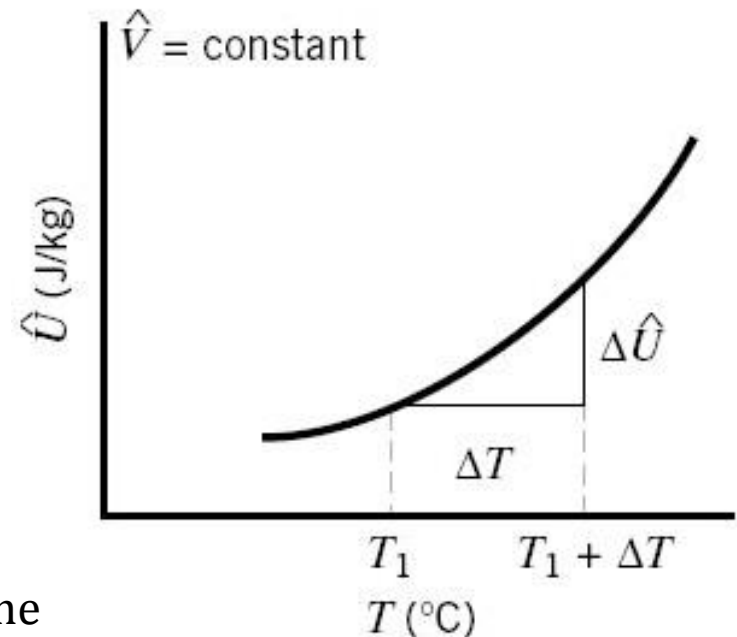
Sprememba T nespremenjenem P

$$C_v = \left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial T} \right)_v$$

$$d\hat{U} = C_v(T) dT$$

$$\Delta \hat{U} = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T) dT$$

- natančna za idealni plin
- dober približek za trdne snovi in kapljevine
- za neidealni plin velja zgolj, če je V nespremenjena



Sprememba T nespremenjenem P

- Izračunajmo Q, potrebno da ogrejemo 200 kg of N₂O od 20 ° C do 150 ° C v posodi z nespremenjeno prostornino.

$$\Delta \hat{U} \left(\frac{kJ}{kg} \right) = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T) dT; \quad C_v \left(\frac{kJ}{kg \cdot ^\circ C} \right) = 0,855 + 9,42 \times 10^{-4} T$$

$$= \int_{20^\circ C}^{150^\circ C} (0,855 + 9,42 \times 10^{-4} T) dT$$

$$= \left[0,855T + \frac{1}{2} (9,42 \times 10^{-4} T^2) \right]_{20^\circ C}^{150^\circ C}$$

$$= ?$$

$$Q = \Delta U = m \Delta \hat{U} \\ = ?$$



Sprememba T nespremenjenem P

- Oglejmo si spremembo entalpije ob segrevanju snovi pri nespremenjenem tlaku, kjer je C_p toplotna kapaciteta pri nespremenjenem tlaku,

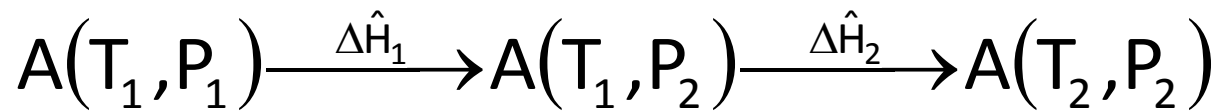
$$C_p(T) = \left\{ \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta \hat{H}}{\Delta T} \right\} = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T} \right)_P$$

$$d\hat{H} = C_p(T)dT \rightarrow \Delta \hat{H} = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T)dT$$



Predpostavljena pot

- Začetno stanje \rightarrow končno stanje $A(T_1, P_1) \rightarrow A(T_2, P_2)$
- Predpostavljena pot za izračun lastnosti stanja:



- $\Delta \hat{H}_1 = 0$ (idealni plin), $\Delta \hat{H}_1 \approx \hat{V} \Delta P$ (trdna snov ali kapljevina)

$$- \Delta \hat{H}_2 = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$$

$$-\Delta \hat{H} = \Delta \hat{H}_1 + \Delta \hat{H}_2 = \hat{V} \Delta P + \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$$



Zapisi toplotne kapacitete

- Vrednosti toplotnih kapacitet C_p in C_v so
 - nanizane v priročnikih (npr. Perry's Chemical Engineers' Handbook)
 - prav tako imenovane *specifične toplote*
 - običajno izražene kot polinomske odvisnosti od temperature,
$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3,$$
koeficiente a , b , c , d , itd. pa je moč najti v preglednicah in besedilu v že prej omenjenih priročnikih
- Razmerje med C_v in C_p :
 - $C_v \approx C_p$ za kapljevine in trdne snovi
 - $C_p = C_v + R$ za idealne pline



Ohlajanje idealnega plina

- Ob predpostavki, da je obnašanje plina idealno, izračunajte količino toplote, ki jo moramo do- ali odvesti, da:
 1. N_2 , ki teče s 100 mol/min segrejemo od 20 do 100 ° C?
 2. N_2 v 5 L steklenici, ki je na začetku pri 3 bar, ohladimo od 90 do 30 ° C?



Ohlajanje idealnega plina

1. ...N₂, ki teče s 100 mol/min segrejemo od 20 do 100 °C?

– C_p za N₂ dobimo iz preglednic

$$C_p \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{°C}} \right) = 0,02900 + 0,2199 \times 10^{-5} T + 0,5723 \times 10^{-8} T^2 - 2,871 \times 10^{-12} T^3$$

– izračunamo spremembo entalpije

$$\Delta \hat{H} = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT = ?$$

$$= \int_{20^\circ\text{C}}^{100^\circ\text{C}} \left(0,02900 + 0,2199 \times 10^{-5} T + 0,5723 \times 10^{-8} T^2 - 2,871 \times 10^{-12} T^3 \right) dT$$

$$= \left[0,02900 T + \frac{1}{2} \left(0,2199 \times 10^{-5} \right) T^2 + \frac{1}{3} \left(0,5723 \times 10^{-8} \right) T^3 - \frac{1}{4} \left(2,871 \times 10^{-12} \right) T^4 \right]_{20^\circ\text{C}}^{100^\circ\text{C}}$$

– izračunamo hitrost prenosa toplote

$$\dot{Q} = \Delta \dot{H} = \dot{n} \Delta \hat{H} = 100 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \Delta \hat{H} = ?$$



Ohlajanje idealnega plina

2. N_2 v 5 L steklenici, ki je na začetku pri 3 bar, ohladimo od 90 do $30^\circ C$?

– C_p za N_2 dobimo iz preglednic; da dobimo C_v , odštejemo R

$$C_V \left(\frac{kJ}{mol^\circ C} \right) = C_P - R$$

$$= \left(0,02900 - \frac{8,314}{1000} \frac{kJ}{mol^\circ C} \right) + 0,2199 \times 10^{-5} T + 0,5723 \times 10^{-8} T^2 - 2,871 \times 10^{-12} T^3$$

– Izračunamo spremembo notranje energije

$$\Delta \hat{U} = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) dT = ?$$

$$= \int_{90^\circ C}^{30^\circ C} \left(0,020686 + 0,2199 \times 10^{-5} T + 0,5723 \times 10^{-8} T^2 - 2,871 \times 10^{-12} T^3 \right) dT$$

$$= \left[0,020686 T + \frac{1}{2} \left(0,2199 \times 10^{-5} \right) T^2 + \frac{1}{3} \left(0,5723 \times 10^{-8} \right) T^3 - \frac{1}{4} \left(2,871 \times 10^{-12} \right) T^4 \right]_{90^\circ C}^{30^\circ C}$$

– Izračunamo preneseno toploto

$$Q = \Delta U = n \Delta \hat{U} = ?$$



Ocena toplotne kapacitete čiste snovi

- Kopp-ovo pravilo je enostaven izkustven način za oceno toplotne kapacitete trdne snovi ali kapljevine pri- ali blizu 20°C . V skladu s tem pravilom je C_p za molekularno snov vsota prispevkov vseh elementov v snovi.

$$\begin{aligned} (C_p)_{Ca(OH)_2} &= (C_{pa})_{Ca} + 2(C_{pa})_O + 2(C_{pa})_H \\ &= [26 + 2(17) + 2(9,6)] \frac{J}{mol^{\circ}C} \\ &= ? \quad \left(89,5 \frac{J}{mol^{\circ}C} \text{ je prava vrednost}\right) \end{aligned}$$



Ocena toplotnih kapacitet mešanic

- 1. pravilo – Za mešanico plinov ali kapljev in izračunamo celokupno spremembo entalpije kot vsoto sprememb entalpij čistih snovi v mešanici.
 - Dejansko zanemarjamo spremembe entalpij, ki so povezane z mešanjem snovi, pa vendar je približek odličen za pline in mešanice podobnih kapljev in, slab pa je za raznolike kapljevine.
- $$(C_p)_{\text{mix}} = \sum_i y_i C_{p,i}(T)$$
- 2. pravilo – Za izredno razredčene raztopine trdnih snovi ali plinov v kapljevinah zanemarimo spremembo entalpije topljenca.
 - Večja kot je razredčitev, boljši je približek

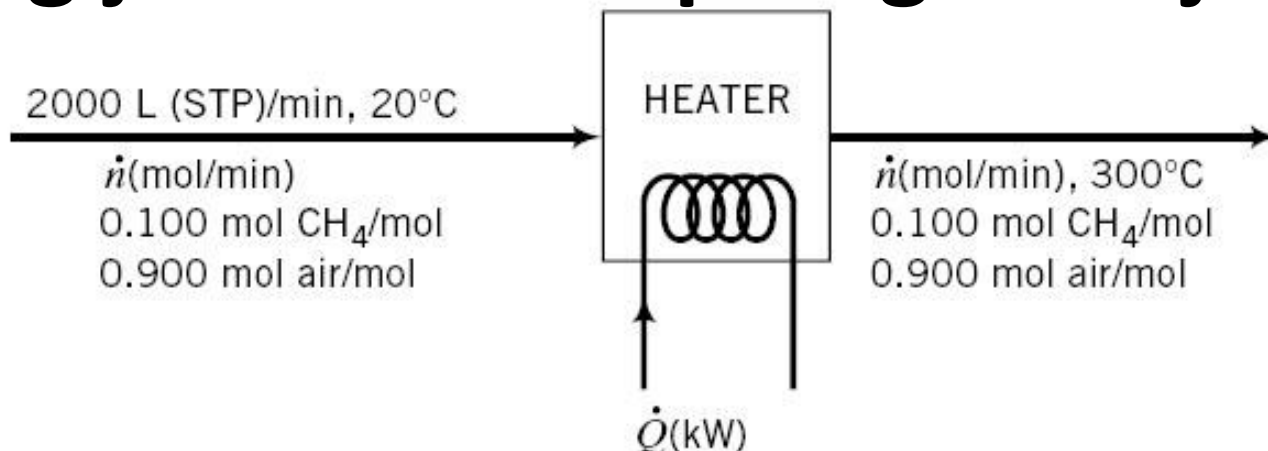


Energijske bilance: enofazni sistemi

- Za segrevanje/ohlajanje posamičnih snovi:
 1. Integriramo $\Delta\hat{U} = \int C_v dT$ ali $\Delta\hat{H} = \int C_p dT$ od T_1 do T_2 .
 2. Določimo spremembo energije kot:
 - a. Za zaprte sisteme z nespremenjeno prostornino: $\Delta U = n\hat{U}$.
 - b. Za zaprte sisteme z nespremenjenim tlakom: $\Delta H = n\hat{H}$.
 - c. Za odprte sistema: $\Delta\dot{H} = \dot{n}\hat{H}$
 3. Vstavimo rezultat točke 2. v ustrezno obliko energijske bilance, da določimo Q ali \dot{Q} .



Energijska bilanca: predgrevanje plina



- Predpostavimo idealni plin

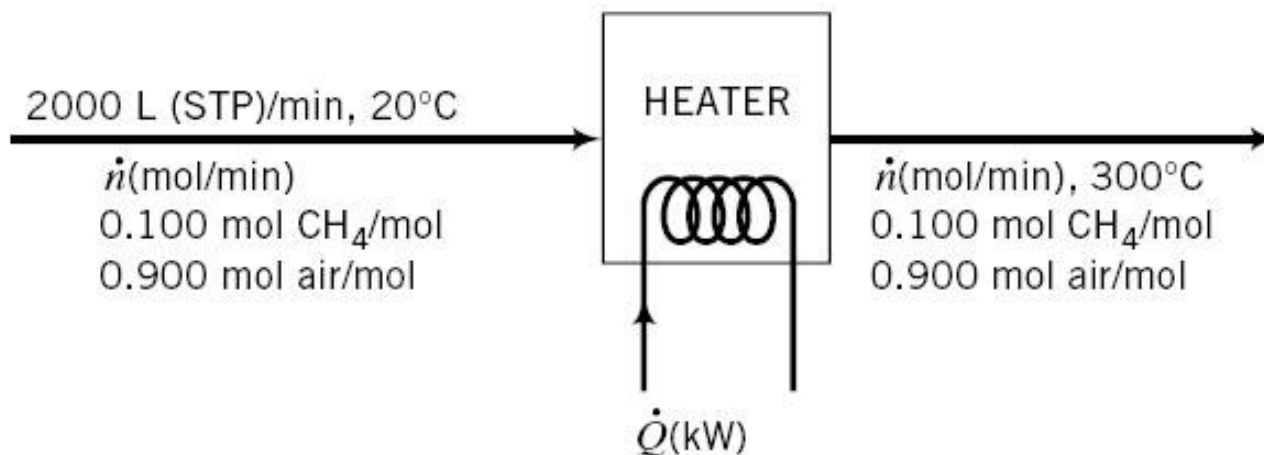
$$\dot{n} = \frac{2000 \text{ L}}{\text{min}} \frac{P}{RT} = ?$$

- Poenostavimo energijsko bilanco

$$\Delta \dot{H} + \cancel{\Delta \dot{E}_K} + \cancel{\Delta \dot{E}_P} = \dot{Q} - \cancel{\dot{W}_S} \quad \Delta \dot{H} = \sum_{iz} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_v \dot{n}_i \hat{H}_i$$



Energijska bilanca: predgrevanje plina

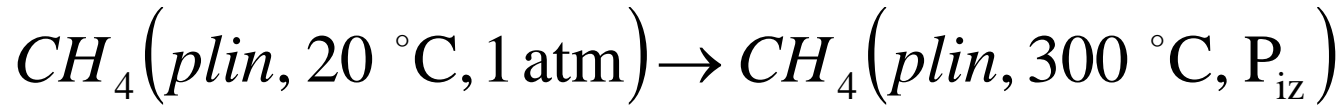


References: CH₄(g, 20°C, 1 atm), air(g, 25°C, 1 atm)

Substance	\dot{n}_{in} (mol/min)	\hat{H}_{in} (kJ/mol)	\dot{n}_{out} (mol/min)	\hat{H}_{out} (kJ/mol)
CH ₄	8.93	0	8.93	\hat{H}_1
Air	80.4	\hat{H}_2	80.4	\hat{H}_3



Energijska bilanca: predgrevanje plina



- idealni plin \rightarrow zanemarimo vpliv P na H
- zanemarimo toploto mešanja komponent plinske faze

$$\hat{H}_1 = \int_{20^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} C_p dT = \int_{20^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} (0,03431 + 5,469 \times 10^{-5} T + 0,3661 \times 10^{-8} T^2 - 11,0 \times 10^{-12} T^3) dT = ?$$

References: $CH_4(\text{g}, 20^\circ\text{C}, 1\text{ atm})$, $\text{air}(\text{g}, 25^\circ\text{C}, 1\text{ atm})$

Substance	\dot{n}_{in} (mol/min)	\hat{H}_{in} (kJ/mol)	\dot{n}_{out} (mol/min)	\hat{H}_{out} (kJ/mol)
CH ₄	8.93	0	8.93	\hat{H}_1
Air	80.4	\hat{H}_2	80.4	\hat{H}_3



Energijska bilanca: predgrevanje plina

$zrak(plin, 20\text{ }^{\circ}\text{C}, 1\text{ atm}) \rightarrow zrak(plin, 300\text{ }^{\circ}\text{C}, P_{iz})$

- idealni plin \rightarrow zanemarimo vpliv P na H
- zanemarimo toploto mešanja komponent plinske faze

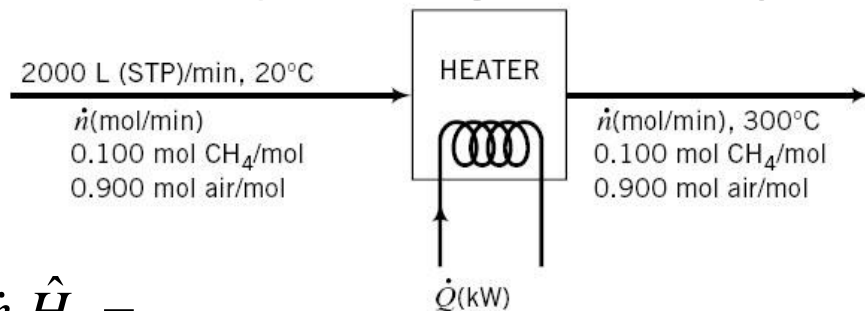
• Iz preglednic dobimo: $\hat{H}_2 = -0,15 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ $\hat{H}_3 = 8,17 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

References: $\text{CH}_4(\text{g}, 20^{\circ}\text{C}, 1\text{ atm})$, $\text{air}(\text{g}, 25^{\circ}\text{C}, 1\text{ atm})$

Substance	\dot{n}_{in} (mol/min)	\hat{H}_{in} (kJ/mol)	\dot{n}_{out} (mol/min)	\hat{H}_{out} (kJ/mol)
CH ₄	8.93	0	8.93	\hat{H}_1
Air	80.4	\hat{H}_2	80.4	\hat{H}_3



Energijska bilanca: predgrevanje plina



$$\dot{Q} = \Delta \dot{H} = \sum_{iz} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_v \dot{n}_i \hat{H}_i =$$

$$= 8,93 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \hat{H}_1 + 80,4 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \left(8,17 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - 8,93 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \left(0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - 80,4 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \left(-0,15 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$$

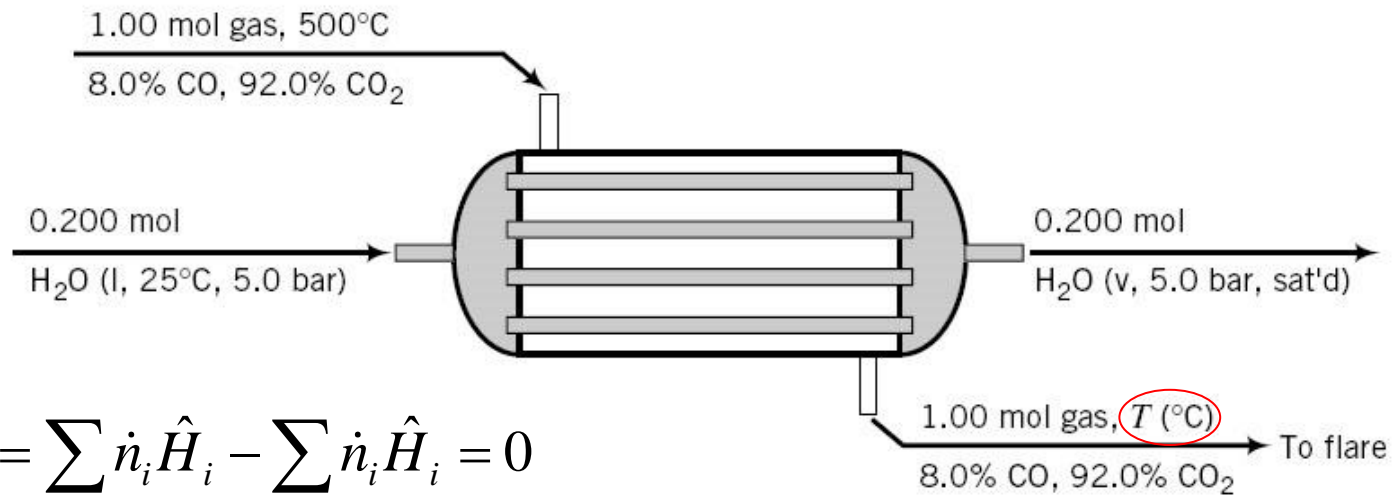
= ?

References: CH₄(g, 20°C, 1 atm), air(g, 25°C, 1 atm)

Substance	\dot{n}_{in} (mol/min)	\hat{H}_{in} (kJ/mol)	\dot{n}_{out} (mol/min)	\hat{H}_{out} (kJ/mol)
CH ₄	8.93	0	8.93	\hat{H}_1
Air	80.4	-0,15	80.4	8,17



Energijska bilanca: Uparjanje z odvečno toploto



$$\Delta \dot{H} = \sum_{iz} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_v \dot{n}_i \hat{H}_i = 0$$

References: CO(g, 500°C, 1 atm), CO₂(g, 500°C, 1 atm), H₂O(l, triple point)

Substance	n_{in}	\hat{H}_{in}	n_{out}	\hat{H}_{out}
CO	0.080 mol	0 kJ/mol	0.080 mol	\hat{H}_1 (kJ/mol)
CO ₂	0.920 mol	0 kJ/mol	0.920 mol	\hat{H}_2 (kJ/mol)
H ₂ O	0.00360 kg	\hat{H}_3 (kJ/kg)	0.00360 kg	\hat{H}_4 (kJ/kg)



Energijska bilanca: Uparjanje z odvečno toploto



$$C_{pCO}(T) := 0.0285 + 0.4110 \cdot 10^{-5} \cdot T + 0.3548 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 - 2.220 \cdot 10^{-12} \cdot T^3$$

$$C_{pCO_2}(T) := 0.03611 + 4.223 \cdot 10^{-5} \cdot T - 2.887 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 7.464 \cdot 10^{-12} \cdot T^3$$

$$n_{CO} := 0.08 \quad n_{CO_2} := 0.920 \quad n_{H_2O} := 0.00360$$

+

$$H_1(T) := \int_{500}^T C_{pCO}(T) dT$$

$$H_3 := 105$$

$$H_2(T) := \int_{500}^T C_{pCO_2}(T) dT$$

$$H_4 := 2747.5$$

$$\text{given} \quad T := 350$$

$$n_{CO} \cdot (H_1(T) - 0) + n_{CO_2} \cdot (H_2(T) - 0) + n_{H_2O} \cdot (H_4 - H_3) = 0$$

$$\text{find}(T) = 298.985$$



Latentna toplota

- Spremembo specifične entalpije, povezano s prehodom snovi iz ene faze v drugo pri nespremenjeni temperaturi in tlaku, poznamo kot *latentna toplota* fazne spremembe.
- Dve najbolj običajni fazni pretvorbi
 - Toplota strjevanja (taljenja): latentna toplota pretvorbe trdno/tekoče
 - Izparilna toplota: latentna toplota pretvorbe kapljevina/plin
- Latentne toplote se lahko občutno spreminjajo s T, skorajda nič pa z P.



Izparilna toplota

- S kakšno hitrostjo (kW) moramo dovajati toploto toku kapljevinskega metanola pri njegovem normalnem vrelišču, da pripravimo 1500 g/min nasičenih hlapov metanola?
- V preglednicah najdemo $\Delta\hat{H}_{\text{izp}} = 35,3 \text{ kJ/mol}$ za CH_3OH pri $T_{\text{vr}} = 64,7^\circ\text{C}$.

$$\begin{aligned}\dot{Q} &= \Delta\dot{H} = \dot{n}\hat{H} \\ &= \left(1500 \frac{\text{g CH}_3\text{OH}}{\text{min}}\right) \left(\frac{\text{mol CH}_3\text{OH}}{32,0 \text{ g CH}_3\text{OH}}\right) \left(\frac{35,3 \text{ kJ}}{\text{mol}}\right) \left(\frac{\text{min}}{60 \text{ s}}\right) \left(\frac{\text{kW}}{\text{kJ/s}}\right) \\ &= ?\end{aligned}$$



Izparilna toplota

- Pogosto pride do fazne spremembe pri temperaturi, ki ni enaka tisti, za katero so nanizane vrednosti latentne toplote.
- V tem primeri moramo zasnovati namišljeno pot postopka, ki bo dovoljevala uporabo dostopnih podatkov.
- Recimo, da snov izparevamo pri $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta\hat{H}_{izp}$ pa je poznana zgolj pri $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Predpostavljena pot je lahko:
 - kapljevino ohlajamo od $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (zaznana toplota)
 - kapljevino izparimo pri $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (vrednost latentne toplote)
 - paro segrevamo od $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (zaznana toplota)
 - seštejemo entalpije vseh 3 korakov



Segrevanje in izparevanje

100 mol/h *n*-heksana pri 25 ° C in 7 bar segrevamo do 300 ° C pri nespremenjenem tlaku. Ob zanemarjanju vpliva tlaka ocenimo hitrost, s katero moramo dovajati toploto.

- Energijska bilanca: $\Delta\dot{H} + \cancel{\Delta\dot{E}_k} + \cancel{\Delta\dot{E}_p} = \dot{Q} - \cancel{\dot{W}_s}$
- Poiščemo temperaturo vrelišča pri 7 bar:

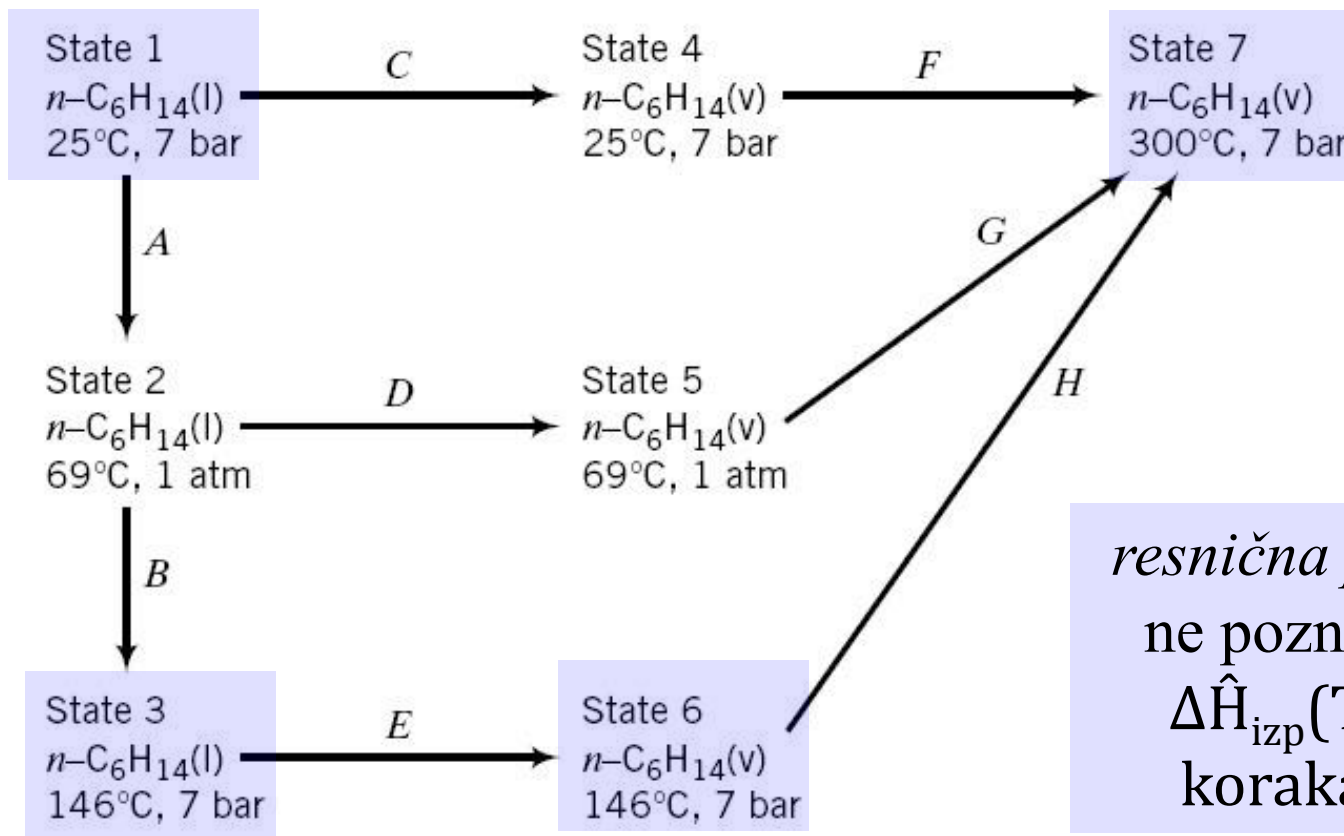
$$\log\left(7 \text{ bar} \times \frac{750.061 \text{ mmHg}}{\text{bar}}\right) = 6,88555 - \frac{1175,817}{T + 224,867} \Rightarrow T_{vr} = ?$$

- Poiščemo $\Delta\hat{H}_{izp} = 28,85 \text{ kJ/mol}$ pri 69 ° C (normalno vrelišče)



Segrevanje in izparevanje

Možne predpostavljene poti procesa:

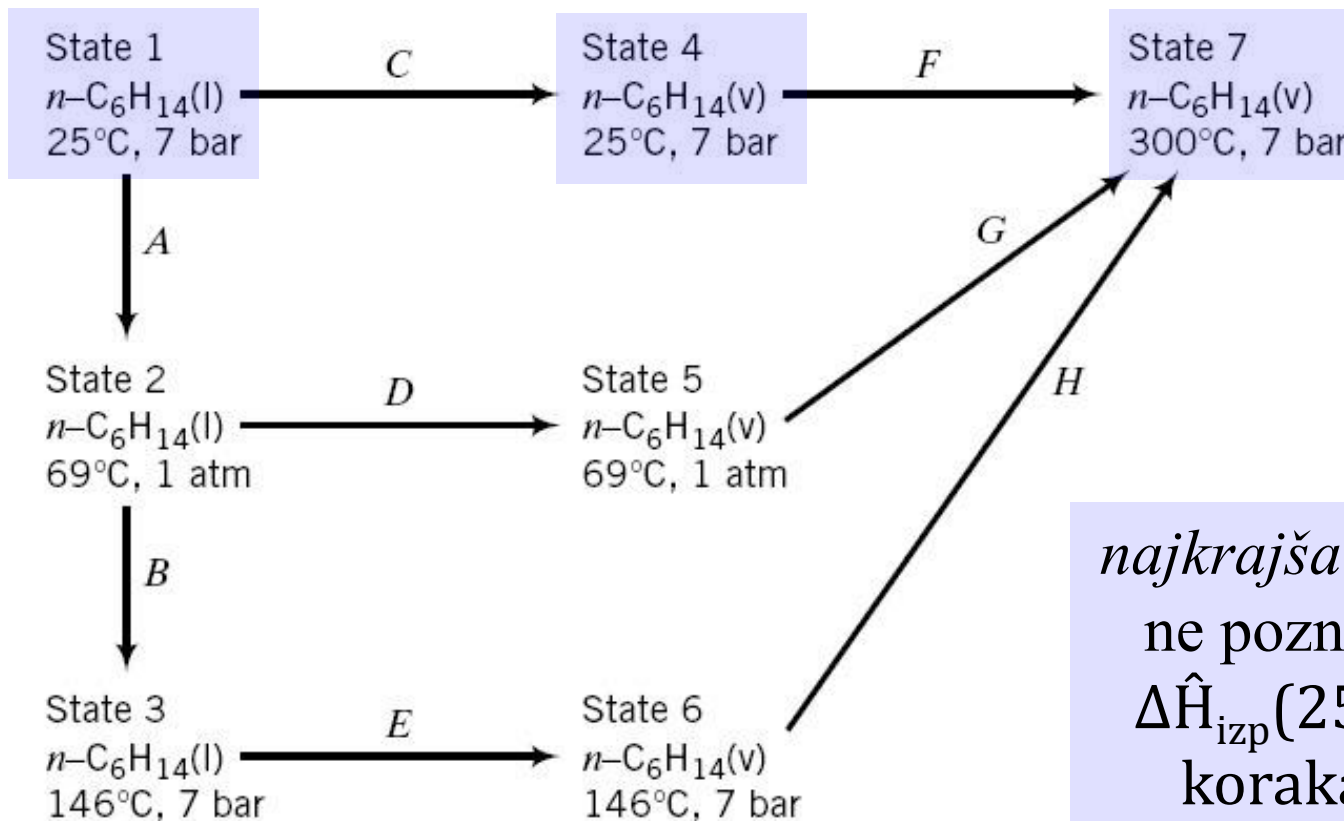


*resnična pot, a
ne poznamo
 $\Delta\hat{H}_{\text{izp}}(T_{\text{vr}})$
koraka E*



Segrevanje in izparevanje

Možne predpostavljene poti procesa:

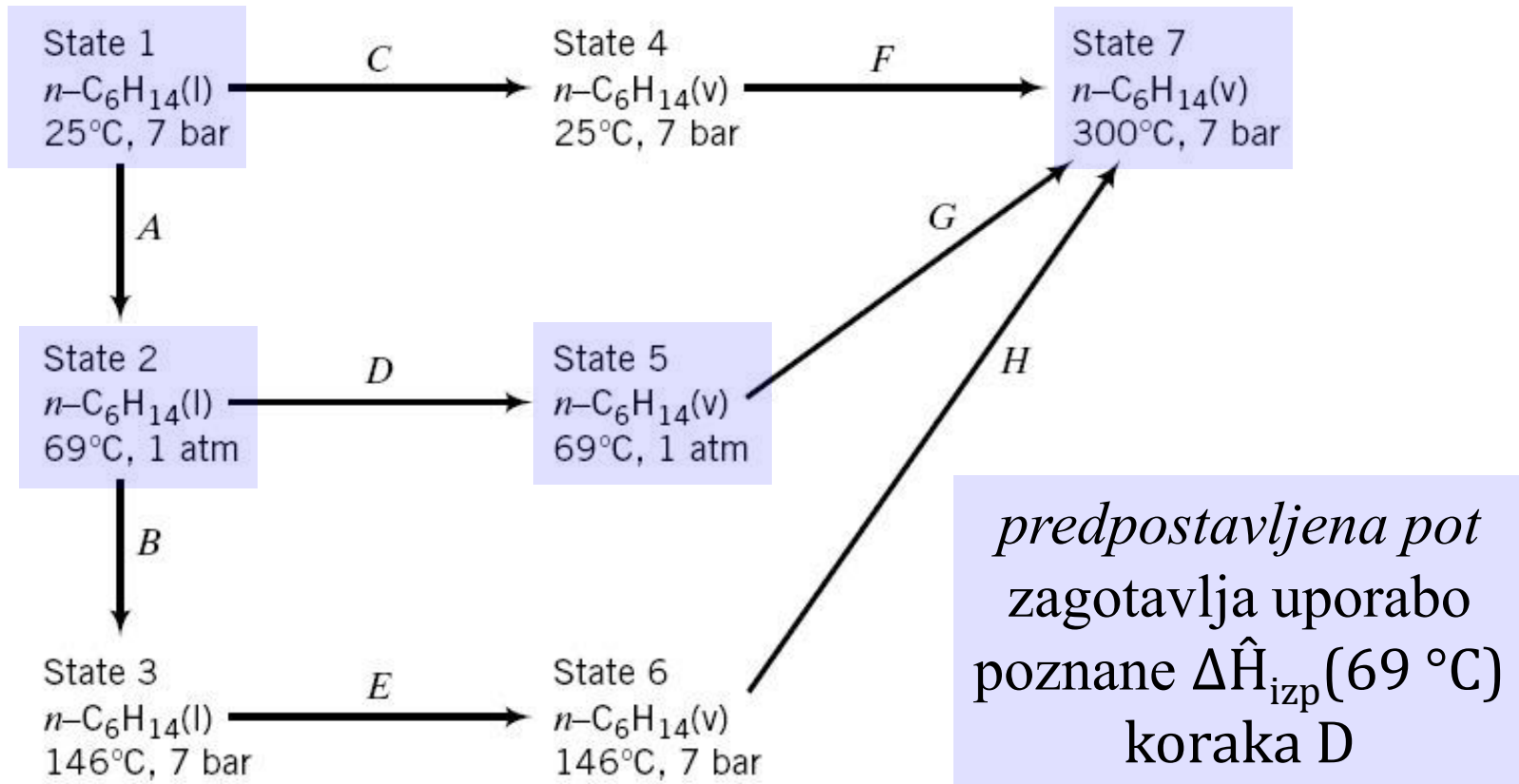


*najkrajša pot, a
ne poznamo
 $\Delta\hat{H}_{\text{izp}}(25^\circ\text{C})$
koraka C*



Segrevanje in izparevanje

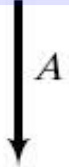
Možne predpostavljene poti procesa:



Segrevanje in izparevanje

Možne predpostavljene poti procesa:

State 1
 $n\text{-C}_6\text{H}_{14}(\text{l})$ -
 25°C, 7 bar



State 2
 $n\text{-C}_6\text{H}_{14}(\text{l})$ -
 69°C, 1 atm

$$\Delta \hat{H}_A = \hat{V} \Delta P + \int_{25^\circ\text{C}}^{69^\circ\text{C}} (C_P)_{n\text{-C}_6\text{H}_{14}(\text{l})} dT$$

Preglednice

$$\Delta \hat{H}_A = \left(0,659 \frac{\text{kg}}{\text{L}}\right)^{-1} (-5,987 \text{ bar}) \left(\frac{86,17 \text{ g}}{\text{mol}}\right)$$

$$+ \int_{25^\circ\text{C}}^{69^\circ\text{C}} \left(0,2163 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}^\circ\text{C}}\right) dT$$

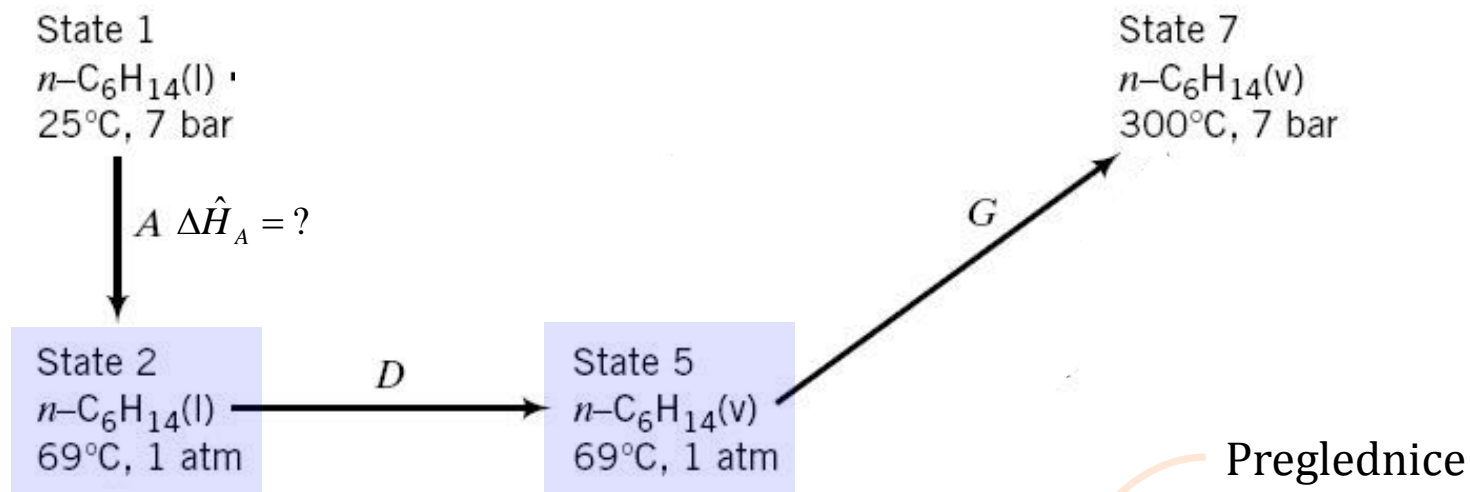
Preglednice

= ?



Segrevanje in izparevanje

Možne predpostavljene poti procesa:

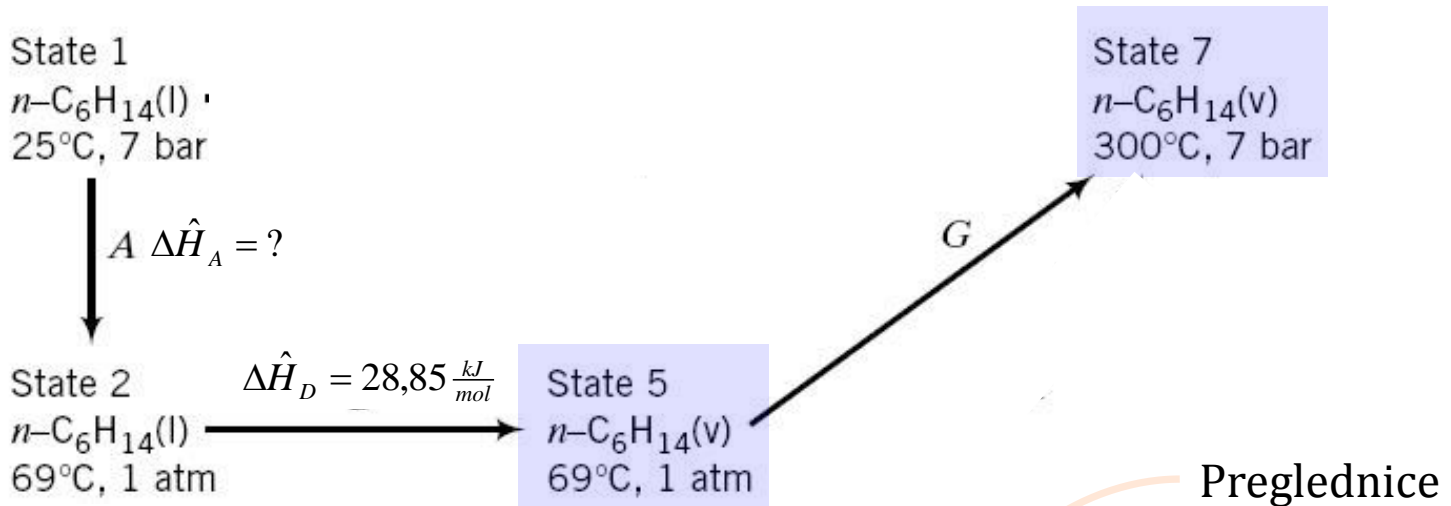


$$\Delta\hat{H}_D = \Delta\hat{H}_{\text{izp}, n\text{-C}_6\text{H}_{14}}(69^\circ\text{C}) = 28,85 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



Segrevanje in izparevanje

Možne predpostavljene poti procesa :

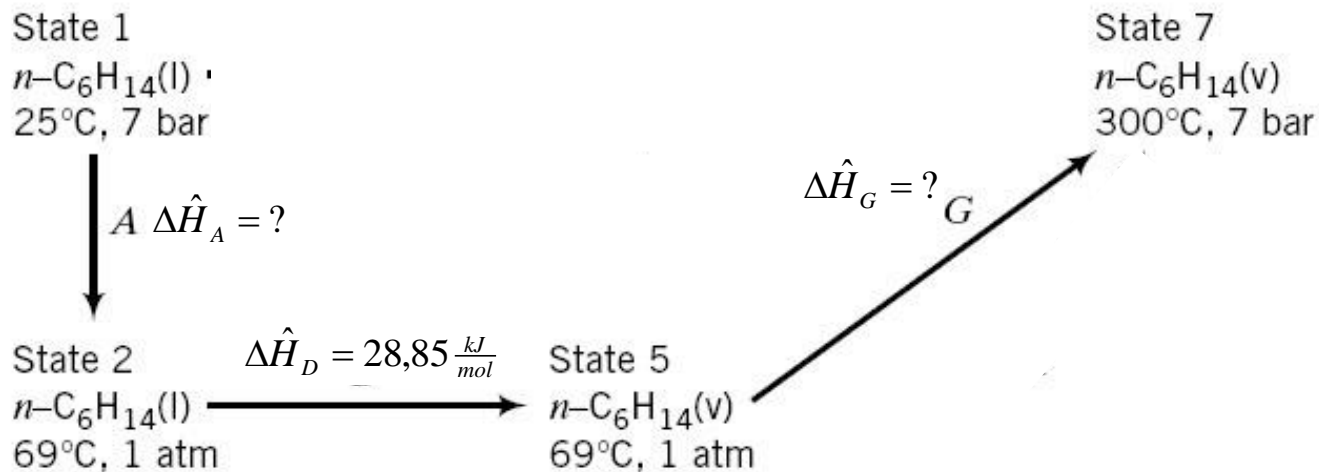


$$\Delta\hat{H}_G = \int_{69^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} (C_P)_{n\text{-C}_6\text{H}_{14}(\text{v})} dT = \int_{69^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} (0,13744 + 40,85 \times 10^{-5} T) dT = ?$$



Segrevanje in izparevanje

Možne predpostavljene poti procesa:

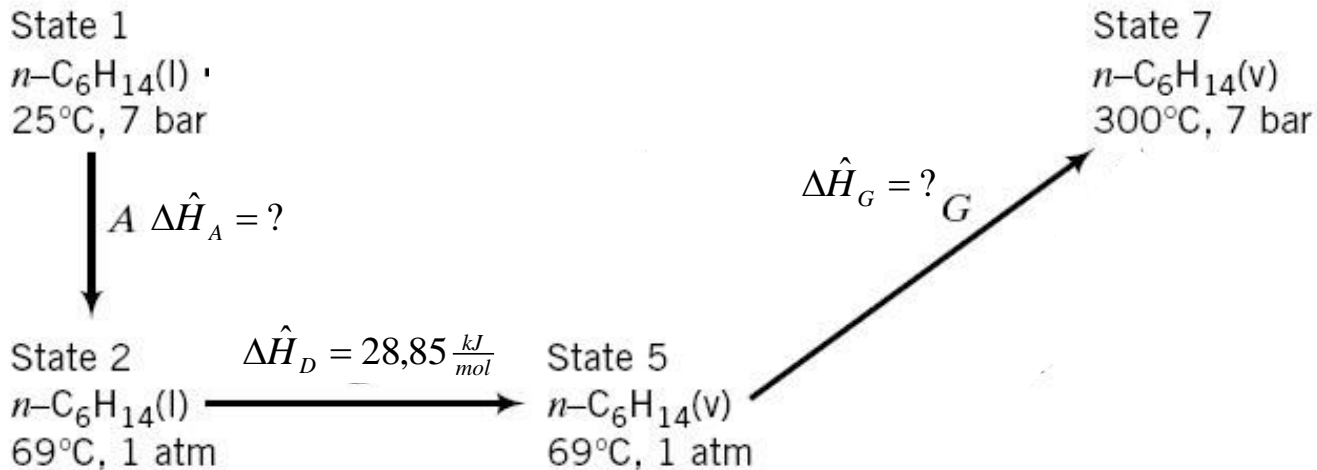


$$\begin{aligned} \dot{Q} &= \Delta\dot{H} = \dot{n}\Delta\hat{H} = \dot{n}(\Delta\hat{H}_A + \Delta\hat{H}_D + \Delta\hat{H}_G) \\ &= 100 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \left(\Delta\hat{H}_A + 28.85 + \Delta\hat{H}_G \right) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \left(\frac{\text{h}}{3600\text{s}} \right) \left(\frac{\text{kW}}{\text{kJ/s}} \right) = ? \end{aligned}$$



Segrevanje in izparevanje

Možne predpostavljene poti procesa:



$$\dot{Q} = \dot{n}(\Delta\hat{H}_A + \Delta\hat{H}_D + \Delta\hat{H}_G) = 100 \frac{\text{mol}}{\text{h}} (\Delta\hat{H}_A + 28.85 + \Delta\hat{H}_G) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \left(\frac{\text{h}}{3600\text{s}}\right) \left(\frac{\text{kW}}{\text{kJ/s}}\right) = ?$$

$$\Delta\hat{H}_A = \hat{V}\Delta P + \int_{25^\circ\text{C}}^{69^\circ\text{C}} (C_P)_{n\text{-C}_6\text{H}_{14}(\text{l})} dT$$

Kolikšen je prispevek člena $\hat{V}\Delta P$
 k celokupni $\Delta\hat{H}$ poti?



Ocena in zveze za latentne toplote

- Izparilna toplota po Troutonovem pravilu ($\pm 30\%$)

$$\Delta\hat{H}_{izp} \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \approx 0.088T_{vr} \text{ (K)} \text{ (nepolarne kapljevine)}$$
$$\Delta\hat{H}_{izp} \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \approx 0.109T_{vr} \text{ (K)} \text{ (voda; alkoholi z nizkimi mol. masami)}$$

- Chenova enačba ($\pm 2\%$)

$$\Delta\hat{H}_{izp} \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = \frac{T_{vr} \left[0,0331(T_{vr}/T_{kr}) - 0,0327 + 0,0297 \log_{10}(P_{kr}) \right]}{1,07 - (T_{vr}/T_{kr})}$$

- Clausius-Clapeyronova enačba

(v kolikor je $\Delta\hat{H}_{izp}$ nespremenjena preko območja podatkov)

$$\ln(p^*) = -\frac{\Delta\hat{H}_{izp}}{RT} + B$$



Ocena in zveze za latentne toplote

- Watsonova zveza

$$\Delta\hat{H}_{izp}(T_2) = \Delta\hat{H}_{izp}(T_1) \left(\frac{T_{kr} - T_2}{T_{kr} - T_1} \right)^{0,38}$$

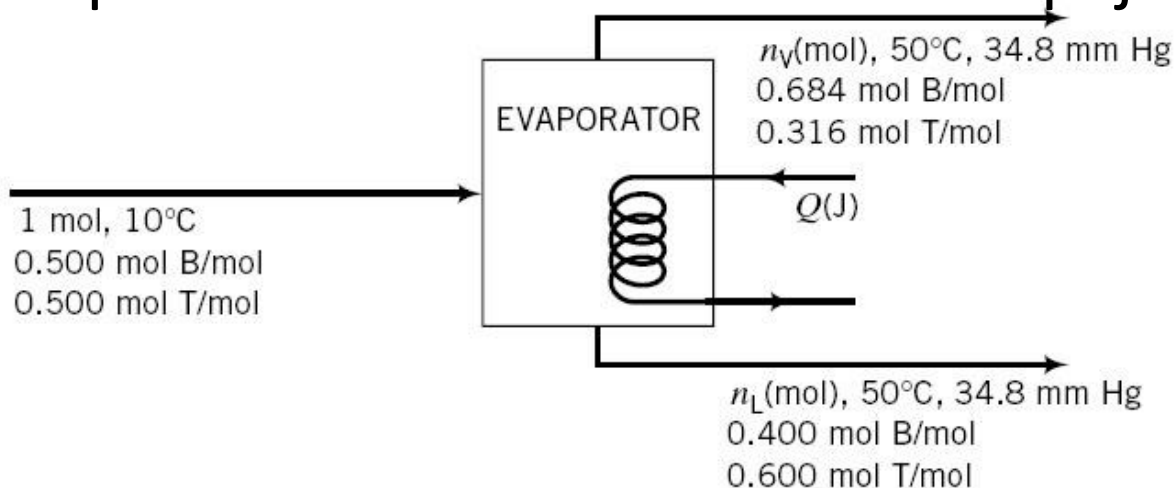
- Ocena toplot taljenja/strjevanja:

$$\begin{aligned} &\approx 0.0092T_{tal} \text{ (K)} \text{ (kovinski elementi)} \\ \Delta\hat{H}_{tal} \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) &\approx 0.0025T_{tal} \text{ (K)} \text{ (anorganske snovi)} \\ &\approx 0.050T_{tal} \text{ (K)} \text{ (organske snovi)} \end{aligned}$$



Energijske bilance: sistem s fazno spremembo

- Benzen in toluen pri 10°C ekvimolarno kontinuirano napajamo v posodo, v kateri je mešanica segreta na 50°C . V kapljevinskem produktu je 40,0 mol. % b., plinski produkt pa vsebuje 68,4 mol. % b. Koliko toplote moramo prenesti na mešanico za mol napajalne zmesi?



Energijske bilance: sistem s fazno spremembo

razčlenitev prostostnih stopenj (PS):

3 neznanke (n_V , n_L in Q)

- 2 snovni bilanci

- 1 energijska bilanca

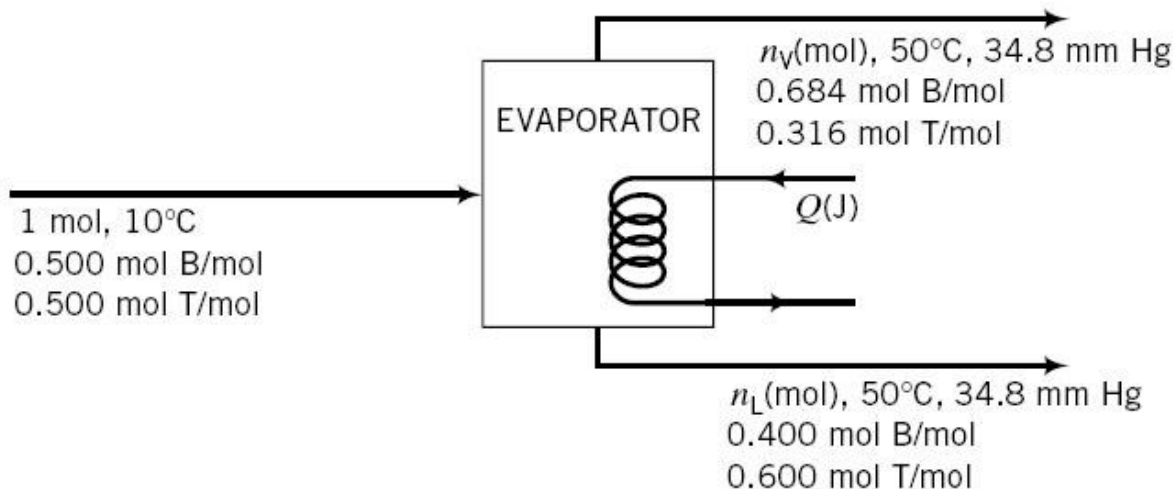
0 prostostnih stopenj

celokupna bilanca množine:

$$1,00 \text{ mol} = n_L + n_V$$

bilanca za benzen:

$$0,500 \text{ mol} = 0,684n_V + 0,400n_L$$



$$\Rightarrow \begin{cases} n_V = ? \\ n_L = ? \end{cases}$$



Energijske bilance: sistem s fazno spremembo

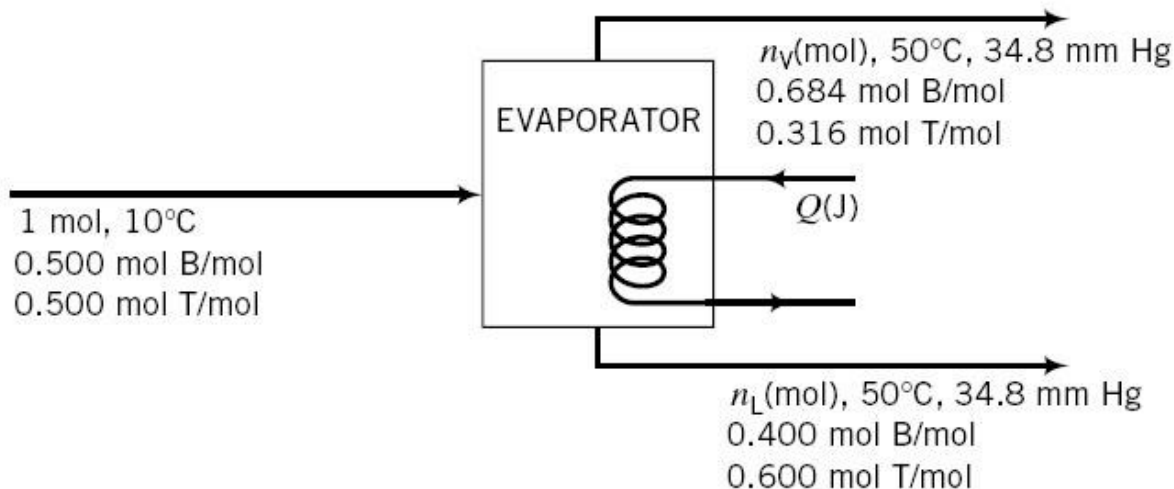
Energijska bilanca

$$\dot{Q} = \dot{n}\Delta\hat{H} = \sum_{iz} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_v \dot{n}_i \hat{H}_i$$

Tabela z entalpijami →

References: B(l, 10°C, 1 atm), T(l, 10°C, 1 atm)

Substance	n_{in} mol	\hat{H}_{in} (kJ/mol)	n_{out} (mol)	\hat{H}_{out} (kJ/mol)
B(l)	0.500	0	0.259	\hat{H}_1
T(l)	0.500	0	0.389	\hat{H}_2
B(v)	—	—	0.241	\hat{H}_3
T(v)	—	—	0.111	\hat{H}_4



$$\Rightarrow \begin{cases} n_V = ? \\ n_L = ? \end{cases}$$



Energijske bilance: sistem s fazno spremembo

References: B(l, 10°C, 1 atm), T(l, 10°C, 1 atm)

Energijska bilanca

$$\dot{Q} = \dot{n}\Delta\hat{H} = \sum_{iz} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_v \dot{n}_i \hat{H}_i$$

Tabela z entalpijami →

Substance	n_{in} mol	\hat{H}_{in} (kJ/mol)	n_{out} (mol)	\hat{H}_{out} (kJ/mol)
B(l)	0.500	0	0.259	\hat{H}_1
T(l)	0.500	0	0.389	\hat{H}_2
B(v)	—	—	0.241	\hat{H}_3
T(v)	—	—	0.111	\hat{H}_4

$$\hat{H}_1 = \int_{10^\circ C}^{50^\circ C} (C_p)_{C_6H_6(l)} dT = 5,332 \text{ kJ/mol}; \quad \hat{H}_2 = \int_{10^\circ C}^{50^\circ C} (C_p)_{C_7H_8(l)} dT = 6,340 \text{ kJ/mol}$$

$$\hat{H}_3 = \int_{10^\circ C}^{80,1^\circ C} (C_p)_{C_6H_6(l)} dT + (\Delta\hat{H}_v)_{C_6H_6} (80,1^\circ C) + \int_{80,1^\circ C}^{50^\circ C} (C_p)_{C_6H_6(v)} dT = 37,52 \text{ kJ/mol}$$

$$\hat{H}_4 = \int_{10^\circ C}^{110,62^\circ C} (C_p)_{C_7H_8(l)} dT + (\Delta\hat{H}_v)_{C_7H_8} (110,62^\circ C) + \int_{110,62^\circ C}^{50^\circ C} (C_p)_{C_7H_8(v)} dT = 42,93 \text{ kJ/mol}$$



Energijske bilance: sistem s fazno spremembo

References: B(l, 10°C, 1 atm), T(l, 10°C, 1 atm)

Energijska bilanca

$$\dot{Q} = \dot{n}\Delta\hat{H} = \sum_{iz} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_v \dot{n}_i \hat{H}_i$$

Tabela z entalpijami →

Substance	n_{in} mol	\hat{H}_{in} (kJ/mol)	n_{out} (mol)	\hat{H}_{out} (kJ/mol)
B(l)	0.500	0	0.259	\hat{H}_1
T(l)	0.500	0	0.389	\hat{H}_2
B(v)	—	—	0.241	\hat{H}_3
T(v)	—	—	0.111	\hat{H}_4

$$\dot{Q} = \left[\begin{array}{l} (0,259 \text{ mol})(5,332 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \\ + (0,389 \text{ mol})(6,340 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \\ + (0,241 \text{ mol})(37,52 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \\ + (0,111 \text{ mol})(42,93 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \end{array} \right] - [0] = ?$$

