

PROSESSTEKNIKK

Masse- og energibalanser

2. utgave

Sigurd Skogestad ¹

**Professor ved institutt for kjemisk prosessteknologi
Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet (NT-
NU)**

This version printed 31. juli 2003

©Sigurd Skogestad
Trondheim · Norway

¹ Institutt for kjemisk prosessteknologi, NTNU, N7491 Trondheim, Norge
E-mail: skoge@chemeng.ntnu.no, Phone: +47-73594154, Fax: +47-73594080

1. utgave ble utgitt med støtte fra Norsk faglitterær forfatter- og oversetterforening.

Innhold

Forord	vii
1 Notasjon, begreper og tall	1
1.1 Notasjon	1
1.2 Sjekk alltid enhetene!	6
1.3 Nyttig: En del omregningsfaktorer	7
1.4 Mer nyttig: En del viktige tall	10
1.5 Viktige begreper	13
1.6 Enhetsoperasjoner	15
1.7 Satsvis kontra kontinuerlig prosess	19
1.8 Litt økonomi	22
1.9 Noen artige oppgaver	23
2 Utledning av balanseligninger	27
2.1 Balanseprinsippet	27
2.2 Balanseligningen	29
2.3 Massebalanser uten akkumulering	35
2.4 Resirkulasjon	40
2.5 Oppsummering: Prosedyre for utledning av balanseligninger	48
2.6 Løsbarehet og antall frihetsgrader	50
2.7 Simulering kontra design	57
2.8 Oppsummering	57
3 Massebalansen med reaksjon	61
3.1 Innledning	61
3.2 Komponentbalansen	61
3.3 Stasjonær komponentbalanse	62
3.4 Omsetningsgrad og reaksjonsomfang	63
3.5 Selektivitet og utbytte	66
3.6 Reaksjon og resirkulasjon	69
3.7 Atombalanser og antall uavhengige reaksjoner	71
3.8 Reaksjon med kjemisk likevekt	72
3.9 Oppsummering	75
4 Energibalansen	77
4.1 Den generelle energibalansen (åpent system)	77

4.2	Energiformer	78
4.3	Former for arbeid	80
4.4	Former av energibalansen	82
4.5	Beregning av entalpi	86
4.6	Energibalanse for blandedprosesser	88
4.7	Ventil: Isentalpisk trykkavspenning	94
4.8	Termodynamiske tilstandsdiagrammer	95
4.9	Energibalansen med reaksjon	97
4.10	Energibalanse med kinetisk og potensiell energi	104
4.11	Oppsummering energibalansen	107
5	Varmeveksling	109
5.1	Innledning	109
5.2	Beregning (design) av varmeveksler	111
5.3	Simulering av varmevekslere	118
6	Kompresjon og ekspansjon	123
6.1	Innledning	123
6.2	Kompresjon (trykkøkning)	124
6.3	Ekspansjon i turbin	124
6.4	Reversibelt akselarbeid	125
6.5	Reversibelt akselarbeid for ideell gass	127
6.6	Virkelig arbeid og eksempler	129
6.7	Pumpearbeid	133
6.8	Kompresjon og ekspansjon av reelle gasser	135
7	Entropi og likevekt	139
7.1	Termodynamikkens lover	139
7.2	Beregning av entropi	141
7.3	Likevekt	150
8	Arbeid fra varme	157
8.1	Termodynamikkens historie	157
8.2	Varmekraftmaskin og 1. lov	157
8.3	Varmekraftmaskin og 2.lov	158
8.4	Kjølemaskin og varmepumpe: Varme fra kulde	162
8.5	Virkningsgrad	166
8.6	Ideelt arbeid og eksergi	167
8.7	Gasskraftverk	174
9	Mekanisk energibalanse	185
9.1	Den “vanlige” energibalansen	185
9.2	Mekanisk energi	186
9.3	Reversibelt akselarbeid og friksjon	186
9.4	Den mekaniske energibalansen	187
9.5	Kompressibel rørstrømning (gasser)	194
9.6	En kommentar om friksjon	196
9.7	Oppsummering	197

10 Kjemisk reaksjonsteknikk	199
10.1 Reaksjonskinetikk	199
10.2 Reaktorberegninger	206
11 Prosessdynamikk	217
11.1 Innledning	217
11.2 Modellering: Dynamiske balanser	218
11.3 Dynamisk analyse og tidsrespons	227
11.4 Noen flere eksempler på sprangresponser for 1.ordens system	234
11.5 Tidsrespons for mer kompliserte systemer	243
11.6 Linearisering	244
11.7 Dynamisk simulering med eksempler	246
11.8 Prosessregulering	263
11.9 Oppsummering	265
A Litt termodynamikk og fysikalsk kjemi	267
A.1 Molbegrepet	267
A.2 Termodynamiske begreper	268
A.3 Termodynamiske diagrammer	271
A.4 Tilstandsligninger	272
A.5 Arbeid, varme og energi	280
A.6 Arbeid for volumendring for lukket system	282
A.7 Indre energi	284
A.8 Entalpi	285
A.9 Varmekapasitet	286
A.10 Adiabatisk reversibel ekspansjon av ideell gass	286
A.11 Trykkuavhengighet av indre energi og entalpi for ideell gass: Joules eksperiment	289
A.12 Beregning av entalpi	291
A.13 Termokjemi	294
A.14 Referansetilstand for entalpi	299
B Mer termodynamikk: Entropi og likevekt	303
B.1 Entropi og termodynamikkens 2. lov	303
B.2 Systemets entropi	304
B.3 Carnot-syklus for ideell gass	307
B.4 Beregning av systemets entropi	311
B.5 Blandinger (variabel sammensetning)	313
B.6 Likevekt	315
B.7 Kort introduksjon til damp/væske-likevekt	319
B.8 Kommentar: Termodynamikkens fundamentale ligning og totale differensialer	324
C Differensielle balanser: Eksempler	327
C.1 Tømming av gassbeholder	327
C.2 Logaritmisk midlere temperaturforskjell	328
C.3 Satsvis (Rayleigh) destillasjon	329

D Oppsummering av hele boka	331
E Eksamensoppgaver	337
E.1 Prøveeksamen	337
E.2 Løsning prøveeksamen	339
E.3 Flere gamle eksamensoppgaver	343
F Data	349
Register	357

Forord

I dagliglivet forbruker og omgir vi oss med en mengde produkter; som biler, bensin, plastposer, glass, lim, telefoner, klær, datamaskiner, lamper, fly, sminke, fiskestenger og toalettpapir. For å lage disse produktene trenger vi råvarer. Men det er ikke nok – vi trenger også en “*prosess*” for å omdanne råvarer til produkter, og i denne boka konsentrerer vi oss om prosessen (eller veien) fra råvare til produkt.

Utvikling av en ny prosess er uhyre krevende og spennende. Spesielt er valg av reaksjonsbetingelser (trykk, temperatur, omsetningsgrad) og separasjonsmetode viktig. Den endelige prosessen må optimaliseres for å være økonomisk konkurransedyktig. Dessverre er det ikke så ofte man får være med på å utvikle en ny prosess, men også analyse og forståelse av eksisterende prosesser (som vi fokuserer på i denne boka) er utfordrende og meget interessant.

I denne boka brukes tre grunnleggende prinsipper:

1. Massen er konserverert (massebalanse = materialbalanse)
2. Energien er konserverert (energibalanse = termodynamikkens 1. lov)
3. Alle prosesser går mot mer uorden og vil overlatt til seg selv ende opp i en tilstand av *likevekt* (med maksimal uorden – dette følger av termodynamikkens 2. lov).

For noen prosesser oppnås likevekt ganske raskt, men i mange tilfeller må vi også betrakte hastigheten (eller kinetikken) for prosessen, dvs. vi må ha med tiden/oppholdstiden som variabel. Det er viktig at man får en god forståelse av disse grunnleggende prinsippene, og dette krever en god del arbeid og modning.

Vi vil i denne boka først og fremst anvende disse prinsippene på makroskalanivå. Dette gir de enkleste ligningene og gir mye viktig informasjon med en relativt begrenset innsats. De samme prinsippene gjelder om vi graver oss ned i detaljene og ser på mikronivå, men isteden for enkle algebraiske ligninger ender vi da ofte opp med partielle differensialligninger som er vanskelig å arbeide med analytisk.

Målet med denne boka er primært å gi et grunnlag for industrielle prosesstekniske beregninger. Men prinsippene som anvendes er generelle og gjelder også for biologiske prosesser. Jeg har prøvd å lage en bok som er intellektuelt stimulerende ved at de aller fleste av formlene utledes fra de tre grunnprinsippene nevnt over. Dette fremmer også innsikt og forståelse. Det er videre lagt vekt på å presentere analytiske metoder som kan brukes til “håndberegninger”. Selv om beregningene oftest utføres med datamaskin, er det helt avgjørende at man kan sjekke gyldigheten av beregningene ved forenklede håndberegninger, for derved å unngå problemet med “*Garbage in – garbage out*”.

For å muliggjøre analytiske beregninger og gi innsikt er det ofte nødvendig med

forenklinger. Mange av de industrielt viktigste prosessene foregår i gassfase, og mange av disse kan beskrives godt med antagelsen om ideell gass. 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 på mikronivå.

Boka har to målgrupper:

1. Studenter som skal lære seg et grunnlag i prosesstekniske beregninger.
2. Ferdige ingeniører og videregående studenter som ønsker en oversiktsbok til bruk ved praktiske beregninger.

Dette er til dels motstridende ønsker, men på den annen side bør en student som har investert tid og penger i en bok kunne forvente å ha nytte av den senere i sin karriere. Boka inneholder mange eksempler for å illustrere bruk av teorien på faktiske problemer. En liten oppfordring til studenter: Ikke selg denne boka! Mye av stoffet vil komme til direkte nytte i din (eventuelt) senere karriere som prosessingeniør.

Litt om bruk av boka

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 igjennom dette kapitlet som primært er tenkt brukt til oppslag ved behov.

Leseren antas å ha noe forkunnskaper i fysikk og generell kjemi inkludert litt fysikalsk kjemi. Lesere med mangelfull bakgrunn bør lese igjennom Appendix A, som inkluderer emner fra fysikalsk kjemi og termodynamikk. Det anbefales uansett å bla raskt igjennom dette materialet for å få en oversikt over innholdet siden det er bakgrunnsmateriale for senere kapitler.

Fokus i denne boka er altså på prinsippene for material- og energibalanser, og dette begynner i Kapittel 2 der vi introduserer det generelle balanseprinsippet som er prosessingeniørens viktigste hjelpemiddel. Dette videreføres til systemer med kjemisk reaksjon i Kapittel 3 og til energi i Kapittel 4, og så går det slag i slag.

Boka er i utgangspunktet utarbeidet til bruk i faget *Prosessteknikk* ved NTNU i Trondheim som undervises i 2. året av teknologistudiet i kjemi- og bioteknologi. Faget tas også av studenter fra andre studieprogrammer. Stoffet foreleses omtrent i følgende rekkefølge: Vi starter med temaer fra Appendix A (omtrent 3 uker) og tar deretter kapitlene 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, og til slutt (hvis tid) Kapittel 9. Som en del av faget inngår det et obligatorisk prosjekt med ekskursjon der man skal anvende kunnskapene på et konkret prosessanlegg.

Boka egner seg også for studenter og ingeniører med annen bakgrunn, f.eks. fra maskin-, petroleum- eller reguleringsteknikk. Boka kan også brukes for undervisning i mer videregående fag, og spesielt tenker jeg da på Kapittel 11 om prosessdynamikk og kapitlene 7 og 8 om entropi og varmekraft.

Forskjell mellom 1. og 2. utgave

1. utgave av denne boka kom høsten 2000. I 2. utgave er det gjort en rekke større og mindre endringer og korrigeringer i alle kapitler. Organiseringen og rekkefølgen av stoffet er også endret. Antall sider er øket med over 50 ved at det er lagt inn en rekke nye eksempler. På tross av alle disse endringene er det neppe noe problem å bruke

den gamle utgaven i parallell med den nye.

Videre lesing

Dette er en introduksjons- og oversiktsbok, og det er mange bøker som kan anbefales for videre lesing. Spesielt gjelder dette innen termodynamikk der følgende bok kan anbefales:

J.M. Smith and H.C. van Ness, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, McGraw-Hill, 6th Edition, New York 1996.

Det kan kanskje bli litt mye teori, og lurer du på hvordan ting ser ut i virkeligheten så finner du mange fine illustrasjoner på prosessutstyr i følgende meget praktiske bok:

E. Ignatowitz, *Prosesskjemi - anlegg og utstyr*, Yrkesopplæring ans, 1995

Mer generelt er det vel anvendt tid å gå tilbake til klassikeren:

Olaf A. Hougen and Kenneth M. Watson, *Chemical Process Principles.*, Wiley. Part 1: Material and energy balances (1943). Part 2: Thermodynamics (1947). Part 3: Kinetics and catalysis (1947).

Boka har også en egen hjemmeside som du kommer til via forfatterens hjemmeside <http://www.chemeng.ntnu.no/~skoge/>. Her finner du blant annet:

- Kommentarer og korreksjoner til boka
- Flere oppgaver og løsninger
- Matlab-filer benyttet i eksemplene
- Linker

Lykke til¹ med lesingen av boka!

Takk

Jeg takker følgende kollegaer for bidrag og nyttige kommentarer under utarbeidelsen av manuskriptet: Edd Blekkan, Olav Bolland, David Clough, Øyvind Gregersen, Truls Gundersen, Bjørn Hafskjold, Ivar J. Halvorsen, Tore Haug-Warberg, Terje Hertzberg, Anne G. Lien, Jørgen Løvland, John Morud, John Pande og Ingulf M. Skogestad.

Videre takkes følgende studenter og stipendiater for kommentarer og for å ha bidratt til å redusere antall trykkfeil: Vidar Alstad, Elvira Aske, Hilde Engelen, Marius Govatsmark, Heidi Sivertsen, Stathis Skouras, Espen Storakaas, Jens Strandberg, Ingrid Wold og Federico Zenith.

Lasse Postmyr har vært ansvarlig for utgivelsen ved Tapir Forlag. Mari Røstvold og Ingvild Grimstad ved Tapir Forlag og Federico Zenith takkes for å ha laget pene figurer.

¹ Min datter Ingrid på 13 år hilser også og håper at du har en fin dag på skolen eller jobben!

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.

Balanseprinsippet er det viktigste i denne boka. Kort fortalt går det ut på at man avgrenser en del av verden med en grenseflate eller kontrollvolum (vanligvis markert som en prikket linje når vi tegner en figur) og definerer dette som vårt “system”. Det som er utenfor kalles ofte omgivelsene. Inn og ut av systemet går ofte (prosess)strømmer, og bortsett fra dette kan det tilføres energi i form av varme eller arbeid. Vi setter så opp masse- og energibalanser basert på å “telle opp” det som går inn og ut av systemet.

Energibalanser er en god del vanskeligere enn massebalanser fordi det her finnes mange energiformer. Den viktigste energiformen for oss er *indre energi* (U), som inkluderer blant annet kjemisk energi og termisk energi. Vi betrakter åpne systemer med massestrømmer inn og ut av systemet. Med massestrømmer kommer i tillegg til strømmens indre energi det tilhørende strømnings(pV)-arbeidet som utføres av/på strømmen idet den dyttes inn/ut av systemet. Ved å innføre entalpien $H = U + pV$ slipper vi å tenke mer på dette strømningsarbeidet (se også side 81):

Entalpien er summen av strømmens indre energi og strømningsarbeid

Energibalansen (termodynamikkens 1. lov) for en stasjonær strømningsprosess (kontinuerlig prosess med inn- og utstrømmer) skrives da

$$H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}} = Q + W_n \quad [J/s]$$

der Q er tilført varme og W_n er tilført nyttig arbeid, (n står for “nyttig” eller “non-flow”), dvs. W_n er totalt arbeid minus strømningsarbeidet (som jo er med i entalpien). Merk at vi her snakker om *strømmens* entalpi og betrakter et åpent system, og at det ikke skjer noen endringer i selve systemet. Det er *ikke* gjort noen antagelse om konstant trykk (du må ikke blande dette sammen med lukkede systemer, som stort sett studeres i fysikk og fysikalsk kjemi, der endringen i *systemets* entalpi er lik tilført varme kun for tilfellet med konstant trykk).

Tilstandsbegrepet er også uhyre sentralt. Dette sier at hvis vi betrakter et system (eller en prosess-strøm) i intern likevekt, så er tilstanden entydig bestemt ved at vi i tillegg til sammensetningen spesifiserer to variable, for eksempel entalpi og trykk. Verdien av alle øvrige tilstandsvariable, for eksempel temperatur, entropi og volum er da gitt. Merk at arbeid og varme har med overføring mellom systemer å gjøre og derved ikke er tilstandsvariable. En viktig følge av tilstandsbegrepet er at man kan evaluere endringer i en virkelige prosess ved å betrakte en tenkt prosess mellom samme start- og slutttilstand. Man kan for eksempel evaluere endringen i entalpi (som er en tilstandsfunksjon) for et åpent system, ved å betrakte en tenkt prosess mellom de samme tilstander i et lukket system.

Meget sentralt er også entropibegrepet og termodynamikkens 2. lov. Kort fortalt er entropien (“graden av uorden”) i et system en tilstandsfunksjon, og termodynamikkens 2. lov sier at for alle virkelige prosesser må den totale entropien i systemet pluss omgivelsene øke. I likevektstilstanden har den totale entropien sitt maksimum. Dette gir opphav til enkle og praktiske resultater som massevirkningsloven

(likevektkonstanter) og Carnotvirkningsgraden, $\eta = 1 - T_C/T_H$, for fraksjonen av varme som kan overføres til arbeid.

I det hele tatt er termodynamikk et meget nyttig redskap – det er utrolig hvor mye praktisk kunnskap som kan hentes fra termodynamikkens 1. og 2. lov samt ideen om at indre energi og entropi er tilstandsfunksjoner.

Oppsummert er den grunnleggende teorien for masse- og energibalanser enkel, men sammen med antagelsen om fase- eller kjemisk likevekt samt litt kunnskap om reaksjonshastigheter, danner den likevel grunnlaget for det meste en prosessingeniør trenger. Men selv om den grunnleggende teorien er enkel, trengs det likevel en god del erfaring og prosessinnsikt for å anvende den i praksis. Den beste måten å få dette på er ved oppgaverregning som herved anbefales varmt.

Kapittel 1

Notasjon, begreper og tall

Her er samlet litt av hvert som gjerne kunne ha stått i et Appendix, men jeg synes det var så viktig at jeg plasserte det først. Vi starter med å gi en oversikt over notasjonen og valg av basis. For praktiske beregninger må vi bruke tall, og vi gir en oversikt over omregningsfaktorer og del viktige tall. Vi definerer så en del sentrale begreper, og gir en oversikt over viktige enhetsoperasjoner. Vi ser på forskjellen mellom satsvise og kontinuerlige prosesser og gir en introduksjon til økonomisk analyse. Til slutt finner du noen artige oppgaver som trener i bruk av tall og omregning mellom enheter.

1.1 Notasjon

Symbol	Navn	SI enhet
C_p	varmekapasitet, konstant trykk	[J/K]
C_V	varmekapasitet, konstant volum	[J/K]
c	konsentrasjon	[mol/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]
S	entropi	[J/K]
T	temperatur	[K]
t	tid	[s]
U	indre energi	[J]
V	volum	[m ³]
v	hastighet	[m/s]
W	tilført arbeid	[J]
x_i	molbrøk av komponent i	[mol i /mol totalt]
ρ	(masse)tetthet	[kg/m ³]

De viktigste symbolene er gitt i tabellen. De følger internasjonale konvensjoner (IUPAC og ISO). Videre gjelder:

- Enheter er angitt i SI-systemet som har syv grunnenheter: m (meter), kg (kilogram), s (sekund), K (kelvin), mol, A (ampere) og cd (candela). Av disse brukes de fem første i denne boka. I tillegg finnes bruker vi følgende avledete SI-enheter:

$$N = \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$$

$$\text{Pa} = N \cdot \text{m}^{-2} = \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$$

$$J = N \cdot \text{m} = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

$$W = J/s = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$$

Omregningsfaktorer til en del ikke-SI-enheter er gitt på side 7.

- Superskript * angir ofte ren komponent.
- Superskript ' angir ofte ideell gass.
- Subskript ₀ angir initialtilstand ved tid t_0 , eller fødestrøm til en reaktor.
- Subskript _f angir slutttilstand (*final*) ved tid t_f .
- SI-notasjon brukes også for prefiks:

$$10^3 = \text{k (kilo)}; \quad 10^6 = \text{M (mega)}; \quad 10^9 = \text{G (giga)}; \quad 10^{12} = \text{T (tera)}$$

$$10^{-2} = \text{c (centi)}; \quad 10^{-3} = \text{m (milli)}; \quad 10^{-6} = \mu \text{ (micro)}; \quad 10^{-9} = \text{n (nano)}$$

Kommentar. Til å angi fraksjoner brukes ofte ppm = 10^{-6} (parts per million) og ppb = 10^{-9} (parts per billion). Dette er ikke SI-enheter, og billion kommer fra den amerikanske betegnelsen for milliard (10^9).

- Det er vanlig å bruke E til å angi eksponenter med 10, f.eks. E-4 = 10^{-4} .
- Gasskonstanten er $R = 8.3145 \text{ J/K mol}$.
- Standard verdi for tyngdens akselerasjon er $g = 9.806 \text{ m/s}^2$ (den er 9.82 m/s^2 i Norge, men vi bruker ofte 10 m/s^2).
- Standard trykk er $p^\ominus = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N/m}^2$. (Inntil 1982 var standard trykk lik $1 \text{ atm} = 1.013250 \text{ bar}$).
- Superskript \ominus (eller \circ) brukes generelt til å angi standardtilstander. For en gass ved temperatur T er standardtilstanden en (hypotetisk) tilstand som ideell gas ved $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.
- Standard dannelsesentalpier $\Delta_f H^\ominus$ og andre termodynamiske størrelser er ved 1 bar og temperatur 298.15 K (25°C) med mindre annet er oppgitt.

Merk

- Det brukes her liten bokstav for masse m [kg] og antall mol n [mol]. Forøvrig brukes stor bokstav for de fleste *ekstensive* størrelser (variable som avhenger av størrelsen av systemet), f.eks. V, H, S, U, Q og W .
- Følgende er *intensive* størrelser (punktvariable): c, M, p, T, x og ρ .
- Merk at vi følger IUPAC-konvensjonen og lar Q angi *tilført* varme og W angi *tilført* arbeid (fra omgivelsene). For arbeid brukes ofte (og spesielt innen maskin-litteratur) den motsatte konvensjon der W angir utført arbeid (på omgivelsene), dvs. W får motsatt fortegn.
- Vi bruker i denne boka molvekt M med SI-enheter, f.eks. for vann er $M = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$, men det mest vanlige er å angi molvekten i [g/mol] som ikke er standard SI-enhet, f.eks. $M = 18 \text{ g/mol}$ for vann.

- Merk følgende eksakte sammenheng mellom masse, molmengde og molvekt:

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

(som jo egentlig er definisjonen av molvekt M).

- Vi bruker klammeparentes i betydningen “med enhet”, f.eks. [kg] betyr “med enhet kg”. Klammeparenteser brukes av og til som “ekstra-opplysning” i ligningene (før tallene er satt inn). F.eks. kan vi skrive ideell gasslov som

$$p[\text{N/m}^2] = \frac{n[\text{mol}] \cdot R[\text{J/mol K}] \cdot T[\text{K}]}{V[\text{m}^3]}$$

Men hvis vi innfører tall i ligningene så brukes ikke lenger klammeparentesene og i den utstrekning vi måtte ha behov for en parentes så brukes “vanlig” parentes, f.eks.

$$p = \frac{1\text{mol} \cdot 8.31(\text{J/mol K}) \cdot 298.15\text{K}}{25 \cdot 10^{-3}\text{m}^3} = 99055 \text{ N/m}^2 = 0.991 \text{ bar}$$

- **Molfraksjon** (molbrøk). Betrakt en blanding med c stk. komponenter (molekyler), der vi har n_i mol av komponent i . Den totale molmengden n (av og til benevnt n_{tot}) er

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots + n_c = \sum_{i=1}^{i=c} n_i = \sum_i n_i \quad [\text{mol}]$$

Molbrøken (molfraksjonen) x_i [mol i/mol totalt] er definert ved

$$x_i \triangleq \frac{n_i}{n} \quad (1.2)$$

og siden $n = \sum_i n_i$ har vi alltid at molbrøkene summerer til 1,

$$\sum_i x_i = 1 \quad (1.3)$$

Masse- og volumfraksjoner defineres på tilsvarende måte. For mol-, masse-, eller volum-fraksjoner brukes ofte betegnelsene ppm (parts per million = 10^{-6}) og ppb (parts per billion = 10^{-9}) som ikke er SI-enheter.

1.1.1 Valg av basis - Konsistent notasjon

Mange størrelser kan angis med ulik basis. For eksempel kan entalpien H angis på molbasis (kjemiker), på vektbasis (maskiningeniør) eller på volumbasis. For at det ikke skal være tvil om basisen, kan vi innføre spesielle symboler som beskrevet i det følgende; f.eks. brukes subskript m for molbasis (H_m) og liten bokstav for massebasis (h).

Molare størrelser (molbasis). 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 molar varmekapasitet, molar entalpi og molart volum (molvolum):

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

Subskript m utelates noen ganger når det er opplagt fra sammenhengen at det dreier seg om en molar størrelse. For eksempel, skrives standard dannelsesentalpi $\Delta_f H_m^\ominus$ [J/mol] i betydningen $\Delta_f H_m^\ominus$.

Spesifikke størrelser (massebasis). 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 spesifikk varmekapasitet, spesifikk entalpi, og spesifikt volum:

$$\begin{aligned}c_p &= C_p/m \quad [\text{J/K kg}] \\c_V &= C_V/m \quad [\text{J/K kg}] \\h &= H/m \quad [\text{J/kg}] \\v &= V/m \quad [\text{m}^3/\text{kg}]\end{aligned}$$

Merk at tettheten ρ [kg/m³] er det inverse av spesifikt volum, dvs.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1}{v} \quad [\text{kg/m}^3]$$

- En del andre eksakte sammenhenger følger av definisjonene over. For eksempel er sammenhengen mellom molvolum V_m og tetthet ρ ,

$$V_m \text{ [m}^3/\text{mol]} = \frac{M \text{ [kg/mol]}}{\rho \text{ [kg/m}^3\text{]}}$$

der M er molvekten, og sammenhengen mellom molar og spesifikk varmekapasitet er

$$C_{p,m} \text{ [J/K mol]} = c_p \text{ [J/kg K]} \cdot M \text{ [kg/mol]}$$

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

- molrate (molstrøm) \dot{n} [mol/s]
- masserate (massestrøm) \dot{m} [kg/s]

¹ Enkelte, blant annet innenfor reguleringssteknikken, bruker prikknotasjon i betydningen tidsderivert $\dot{x} \equiv \frac{dx}{dt}$ (endring pr. tidsenhet av en variabel), men dette bør unngås. For å unngå forvirring kan man evt. kutte ut hele prikknotasjonen ved å innføre egne betegnelser på strømmengder, og følgende er ganske mye brukt: Molstrøm $F = \dot{n}$ [mol/s], massestrøm $w = \dot{m}$ [kg/s] og volumstrøm $q = \dot{V}$ [m³/s]. Vi bruker dette i Kapittel 11 om prosessdynamikk fordi vi der arbeider samtidig både med tidsderiverte og rater, og for å unngå forvirring har vi der kuttet all bruk av prikknotasjon.

- volumrate (volumstrøm) \dot{V} [m^3/s]
- entalpirate (entalpistrøm) \dot{H} [J/s]

Eksempel 1.1 I dette eksempelet ønsker vi å illustrere bruk av konsistent notasjon. Vi betrakter en kontinuerlig prosess der vann varmes opp fra 10°C til 25°C ved bruk av en elektrisk varmespiral. Massestrømmen av vannet er

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

(a) Beregn molstrømmen [mol/s], volumstrømmen [m^3/s] og tilført effekt [$W=J/s$]. (b) Beregn spesifikk [J/kg] og molar varme [J/mol] tilført. (c) Hvor mye vann er varmet opp på 1 time (i kg, mol og m^3) og hvor mye varme er tilført i denne perioden [J]. (d) Hva er kostnaden pr. time hvis strømprisen er 0.2 NOK/kWh .

Bruk følgende data for vann (væske): Molvekt $M = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$; tetthet $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$; spesifikk varmekapasitet $c_p = 4.18 \cdot 10^3 \text{ J/K kg}$.

Løsning. (a) Molstrøm og volumstrøm

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

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

Tilført effekt (varmemengde pr. tidsenhet) er gitt ved (mer om dette i Kapittel 4)

$$\dot{Q} = \dot{m}c_p(T_{\text{ut}} - T_{\text{inn}}) = 2 \text{ kg/s} \cdot 4.184 \cdot 10^3 \text{ J/kg K} \cdot (25\text{K} - 10\text{K}) = 125.5 \cdot 10^3 \text{ J/s} = 125.5 \text{ kW}$$

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

$$q = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}} = \frac{125.4 \cdot 10^3 \text{ J/s}}{2 \text{ kg/s}} = 62.8 \text{ kJ/kg}$$

Tilført varme pr. mol (molar varmemengde)

$$Q_m = \frac{\dot{Q}}{\dot{n}} = 1131 \text{ J/mol}$$

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

$$m = \dot{m}\Delta t = 2(\text{kg/s}) \cdot 3600\text{s} = 7200 \text{ kg}$$

$$n = \dot{n}\Delta t = 111 \cdot 3600 \text{ mol} = 400 \text{ kmol}$$

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

og tilført varme over perioden er

$$Q = \dot{Q}\Delta t = 125.4 \cdot 10^3 \text{ J/s} \cdot 3600\text{s} = 451.44 \cdot 10^6 \text{ J} = 451.44 \text{ MJ}$$

(d) Kostnaden for 1 time er

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

1.1.2 Forenklet notasjon

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

$$\begin{aligned}
 \text{Massebasis :} \quad Q \text{ [J]} &= m c_p (T_{\text{ut}} - T_{\text{inn}}) & (1.4) \\
 \text{Molbasis :} \quad Q \text{ [J]} &= n C_{p,m} (T_{\text{ut}} - T_{\text{inn}}) \\
 \text{Masseratebasis :} \quad \dot{Q} \text{ [J/s]} &= \dot{m} c_p (T_{\text{ut}} - T_{\text{inn}}) \\
 \text{Molratebasis :} \quad \dot{Q} \text{ [J/s]} &= \dot{n} C_{p,m} (T_{\text{ut}} - T_{\text{inn}}) \\
 \text{Spesifikk massebasis :} \quad q \text{ [J/kg]} &= c_p (T_{\text{ut}} - T_{\text{inn}}) \\
 \text{Molar basis :} \quad Q_m \text{ [J/mol]} &= C_{p,m} (T_{\text{ut}} - T_{\text{inn}})
 \end{aligned}$$

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 (1.4), og isteden bruke benevnning på variablene i ligningen til å skille mellom de ulike tilfellene. Vi slipper da unna med kun ett symbol (Q) isteden for mange (Q , \dot{Q} , q og Q_m). Videre brukes symbolet m for masse både for [kg] og [kg/s] og i enkelte tilfeller endog for [mol] og [mol/s]. Tilsvarende vil vi bruke C_p også i betydningen molar eller spesifikk varmekapasitet (dvs. vi vil for vann skrive $C_p = 4.18 \text{ kJ/K kg} = 75.3 \text{ J/K mol}$ i stedet for $c_p = 4.18 \text{ kJ/K kg}$ og $C_{p,m} = M c_p = 75.3 \text{ J/K mol}$).

Med *forenklet notasjon* skrives da energibalansen i eksemplet på formen

$$Q = m C_p (T_{\text{ut}} - T_{\text{inn}}) \quad [\text{J}; \text{J/s}; \text{J/kg}; \text{eller} \quad \text{J/mol}] \quad (1.5)$$

der man som antydnet i klammeparentesen kan ha flere **valg av basis** for m , f.eks.:

$$\begin{aligned}
 \text{Total massebasis :} \quad Q \text{ [J]} &= m[\text{kg}] \cdot C_p[\text{J/kg K}] \cdot (T_{\text{ut}}[\text{K}] - T_{\text{inn}}[\text{K}]) \\
 \text{Total molbasis :} \quad Q \text{ [J]} &= m[\text{mol}] \cdot C_p[\text{J/mol K}] \cdot (T_{\text{ut}}[\text{K}] - T_{\text{inn}}[\text{K}]) \\
 \text{Masseratebasis :} \quad \dot{Q} \text{ [J/s]} &= \dot{m}[\text{kg/s}] \cdot C_p[\text{J/kg K}] \cdot (T_{\text{ut}}[\text{K}] - T_{\text{inn}}[\text{K}]) \\
 \text{Molratebasis :} \quad \dot{Q} \text{ [J/s]} &= \dot{m}[\text{mol/s}] \cdot C_p[\text{J/mol K}] \cdot (T_{\text{ut}}[\text{K}] - T_{\text{inn}}[\text{K}]) \\
 \text{Spes.massebasis (} m=1 \text{ kg)} : \quad Q \text{ [J/kg]} &= C_p[\text{J/kg K}] \cdot (T_{\text{ut}}[\text{K}] - T_{\text{inn}}[\text{K}]) \\
 \text{Molar basis (} m=1 \text{ mol)} : \quad Q \text{ [J/mol]} &= C_p[\text{J/mol K}] \cdot (T_{\text{ut}}[\text{K}] - T_{\text{inn}}[\text{K}])
 \end{aligned}$$

Fordelen med den forenklete notasjonen i (1.5) er at man får færre spesialtilfeller 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).

1.2 Sjekk alltid enhetene!

Hvis man bruker SI-enheter for alle tall som inngår i en ligning, så ender man alltid opp med SI-enheter i svaret. Man kan da tillate seg å kutte ut enhetene fra ligningene, slik

det er gjort enkelte steder i denne boken for å spare plass (eller egentlig pga. sløvheter fra forfatteren). Dvs. hvis du finner et tall uten enheter så er det underforstått at det er gitt i SI-enheter. For eksempel er molvolumet for ideell gass ved 0 °C og 1 atm lik

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.3145 \cdot 273.15}{1.01325 \cdot 10^5} = 22.414 \text{ l/mol}$$

(l/mol betyr her liter pr. mol). Her er det flere ting som egentlig ikke er bra:

1. Det er matematisk sett galt å kutte enheter i mellomregningen, men som nevnt er det underforstått at vi bruker SI-enheter dersom ikke noe annet er skrevet, dvs. vi har egentlig

$$V_m = \frac{8.3145 \cdot 273.15}{1.01325 \cdot 10^5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} = 22.414 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} = 22.414 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$$

2. Men i tillegg bør vi sette inn enheter “underveis” for å sjekke at vi virkelig ender ut med den forventede enheten. Dette gir en meget nyttig kontroll på at ligningen er dimensjonsmessig korrekt. Dvs. vi burde ha skrevet

$$V_m = \frac{8.3145 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \cdot 273.15 \text{ K}}{1.01325 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}} = 22.414 \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \cdot \text{K} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$$

Her ser vi lett at [K]-ene kanselleres og [N] kanselleres fordi [J] = [Nm], dvs. vi får

$$\frac{\text{J}}{\text{K mol}} \cdot \text{K} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{N}} = \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

som er SI-enheten for molvolum. Innsatt $10^{-3} \text{ m}^3 = 1 \text{ l}$ fås som forventet at $V_m = 22.414 \text{ l/mol}$.

1.3 Nyttig: En del omregningsfaktorer

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

Tid. Standard SI-enhet for tid (t) er s (sekund). I tillegg brukes følgende avledete enheter:

$$1 \text{ min} = 60 \text{ s.}$$

$$1 \text{ h (time, hour)} = 60 \text{ min} = 3600 \text{ s.}$$

$$1 \text{ d (døgn, day)} = 24 \text{ h} = 86400 \text{ s.}$$

$$1 \text{ y} = 1 \text{ a (år, year)} \text{ regnes vanligvis som } 365 \text{ døgn} = 8760 \text{ h.}$$

Masse. Standard SI-enhet for masse (m) er kg (kilogram).

$$1 \text{ lb (pound)} = 1 \text{ lb}_m \text{ (pound mass)} = 0.453593 \text{ kg.}$$

1 t (tonn; *ton, tonne*) = 1000 kg (eksakt). Men merk at man i engelsk litteratur kan finne betegnelse (*short ton* = 2000 lb = 907.185 kg (US) og (*long ton* = 2240 lb = 1016.047 kg (britisk)). Betegnelsen *tonne* brukes av og til for å angi klart at man mener metrisk tonn (1000 kg).

Lengde. Standard SI-enhet for lengde er m (meter).

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ nm.}$$

Den britisk/amerikanske *foot* (ft) ble i 1960 definert til å være eksakt lik 0.3048 m (til sammenligning var den gamle norske foten hele 0.3137 m, mens den svenske kun var 0.2969 m). I tillegg har vi de britisk/amerikanske lengdeenhetene *inch*, *yard*, og *mile*, og vi har:

$$\begin{aligned} 1 \text{ inch} &= 1'' = \frac{1}{12} \text{ ft} = 0.0254 \text{ m} \quad (\text{eksakt}) \\ 1 \text{ ft} &= 1' = 0.3048 \text{ m} \quad (\text{eksakt}) \\ 1 \text{ yard} &= 3 \text{ ft} = 0.9144 \text{ m} \quad (\text{eksakt}) \\ 1 \text{ mile} &= 1760 \text{ yards} = 1609.344 \text{ m} \quad (\text{eksakt}) \end{aligned}$$

Den gamle norske tommen som vel fremdeles er gangbar enhet i snekkerbransjen var til sammenligning hele 2.615 cm, mens den gamle norske milen var 36000 norske fot = 11295 m. Den "nyere" betegnelsen 1 mil = 10000 m brukes kun i Norge og Sverige. Som lengdemål til sjøs brukes 1 nautisk mil = 1852 m (eksakt).

Volum. Standard SI-enhet for volum (V) er m^3 , men for mindre volumer brukes ofte den SI-avlede enheten l (liter) og vi har: $1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3$ (eksakt).

I engelsk litteratur bruker ofte enheten *gallon*: $1 \text{ gal (US)} = 231 \text{ inch}^3 = 3.78541 \text{ l}$. (som ikke må forveksles med den mer sjeldent brukte britiske "imperial" gallon på hele 4.546 l).

I oljebransjen brukes enheten fat (*barrel*; *bbl*): $1 \text{ bbl} = 42 \text{ gal (US)} = 158.99 \text{ l} = 0.15899 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$.

Min "favoritt-enhet" er forøvrig *acre-foot* som brukes i USA for å angi volumer av vannmagasiner og oljereservoarer. $1 \text{ acre} = 43560 \text{ ft}^2 = 4046.9 \text{ m}^2$ (dvs. 4.0469 norske mål) og vi har da at: $1 \text{ acre-foot} = 43560 \text{ ft}^3 = 1233.5 \text{ m}^3$.

For gassvolumer se side 12.

Temperatur. Standard SI-enhet for temperatur er K.

Omregninger (eksakte) mellom Kelvin [K], Rankine [R], Celsius [C eller °C] og Fahrenheit [F eller °F]:

$$\begin{aligned} T[\text{K}] &= t[^\circ\text{C}] + 273.15 \\ T[\text{K}] &= T[\text{R}]/1.8 \\ t[^\circ\text{C}] &= \frac{t[^\circ\text{F}] - 32}{1.8} \end{aligned}$$

Merk at man i termodynamiske formler (f.eks. ideell gasslov) *alltid* må bruke "absolutt" temperatur T (dvs. i K eller R). For å vise dette klart kan det være lurt å bruke stor bokstav (T) kun for absolutte temperatur (K eller R), og bruke liten bokstav (t) når temperaturen angis i Celsius eller Fahrenheit (så får man heller leve med det lille problemet at t også kan angi tid).

Kraft. Standard SI-enhet for kraft (F) er N ($= \text{kg m s}^{-2}$).

I det gamle i cgs-systemet (der man brukte cm og g i stedet for m og kg, og som ble avløst av SI-systemet i 1960) brukte man den "lille" enheten dyn; 1 dyn = 10^{-5} N.

Vi har videre den amerikansk/engelske enheten 1 lb_f (*pound force*) = 4.4482216N. Den tilsvarer kraften som en masse på 1 lb har på jordoverflaten. Dette er en heller idiotisk enhet som gjør det nødvendig å innføre omregningsfaktoren g_c i ligninger som har med kraft (hvis du leser amerikansk litteratur vil du før eller senere komme bort i g_c og det er da kjekt å vite hva denne mystiske faktoren er). Newtons 2. lov er som kjent $F = ma$ der a er akselerasjonen. Det inngår ikke noen "faktor" i denne ligningen, men med den idiotiske enheten lb_f (*pound force*) må vi skrive $F = \frac{ma}{g_c}$ der faktoren g_c er lik verdien av tyngdens akselerasjon som ble benyttet ved definisjonen av 1 lb_f . Amerikanerne måler akselerasjonen i ft/s^2 , og vi har da at

$$g_c = 32.1740 \frac{\text{lb}_m \cdot \text{ft}}{\text{lb}_f \cdot \text{s}^2}$$

Merk at vi i SI-enheter som forventet har at $g_c = 32.1740 \frac{0.453593\text{kg} \cdot 0.3048\text{m}}{4.4482216\text{N} \cdot \text{s}^2} = 1$ (dimensjonsløs).

Trykk. Standard SI-enhet for trykk (p) er Pa ($= \text{N m}^{-2} = \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$), men vi oppgir vanligvis trykk i bar og vi har at 1 bar = 10^5 Pa (eksakt). Videre gjelder:

$$\begin{aligned} p[\text{bar}] &= p[\text{atm}] \cdot 1.013250 \\ p[\text{bar}] &= p[\text{mmHg}]/750.061 = p[\text{torr}]/750.061 = p[\text{torr}] \cdot 133.32 \cdot 10^{-5} \\ p[\text{bar}] &= p[\text{psi}]/14.5038 \end{aligned}$$

Her er den engelske enheten [psi] for trykk (som vi kjenner fra lufttrykk i dekk) det samme som $[\text{lb}_f \text{ in}^{-2}]$ (pound-force per square inch).

I eldre litteratur (og i eldre prosessanlegg) brukes ofte enheten teknisk atmosfære ($[\text{kp/cm}^2] = [\text{at}]$):

$$p[\text{bar}] = p[\text{at}] \cdot 0.9807$$

I industrien betrakter man ofte "overtrykk" i forhold til atmosfæretrykk; spesielt maskinfolk bruker dette mye. I engelsk litteratur angis overtrykk med bokstaven g (for gauge) og i norsk og tysk litteratur med o (for overtrykk). Vi har da at

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

I enkelte tilfeller brukes bokstaven a for å angi eksplisitt at man snakker om det virkelige ("absolutte") trykket, dvs. 1 bara = 1 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. Trykket i bildekk og sykkelslanger oppgis ofte i psig (pounds per square inch gauge). Hvis trykket er 30 psig så er det absolutte trykket $(30/14.504) + 1.013 = 3.082$ bar.

Eksempel. Hvis trykket er oppgitt til 0.400 ata, så er dette sannsynligvis absolutt trykk i tekniske atmosfærer, dvs. det virkelige (absolutte) trykket er $0.4 \cdot 0.9807 = 0.392$ bar.

Eksempel. Hvis trykket er oppgitt til 0.400 ato, så er dette sannsynligvis overtrykk i tekniske atmosfærer, dvs. det virkelige (absolutte) trykket er $0.4 \cdot 0.9807 + 1.013 = 1.405$ bar.

Energi. Standard SI-enhet for energi er J ($= \text{N m} = \text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$).

Omregningsfaktoren mellom den gamle enheten kalori (*calorie*) og Joule er 1 cal = 4.184 J (eksakt)².

For elektrisk energi brukes ofte 1 kWh = 3600 kJ = 3.6 MJ (eksakt).

I engelsk og amerikansk litteratur finner man ofte enheten Btu (British thermal unit); 1 Btu = 1.05505 kJ.³

En annen (og heller idiotisk) enhet som brukes i forbindelse med mekanisk energi i amerikansk litteratur er 1 ft · lb_f = 1.35582 J (se *pound force* nevnt over, side 9). Faktoren g_c nevnt over dukker da opp også i energi-ligninger, f.eks. blir den kinetiske energien $E_K = \frac{mv^2}{g_c}$. Selvsagt er $g_c = 1$ (dimensjonsløs) dersom vi bruker SI-enheter.

For effekt (energi pr. tidsenhet) var hestekraft [hk, hp] tidligere mye brukt; 1 hp = 745.7 J/s = 0.7457 kW.

Enheden tonn oljeekvivalent (toe) brukes som et mål på energiinnholdet i brensel. Enheden er noe løselig definert som (lavere) forbrenningsvarme for 1 tonn olje, og vi har tilnærmet at 1 toe = 42 GJ.

1.4 Mer nyttig: En del viktige tall

Som ingeniør er det meget viktig å ha en følelse for størrelsesorden og å være i stand til å gjøre raske overslagsberegninger. Det er i den forbindelse 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 $M = 18$ g/mol) og man må kjenne gasskonstanten $R = 8.31$ J/mol K. Under er det gitt en del andre tall som det er kjekt å kunne (eller i det minste kunne finne frem raskt). Forøvrig vises det til side 349 for referanser til kilder for fysikalske data.

Luft. *Normalt trykk* (“atmosfæretrykk”) ved jordoverflaten settes til 1 atm = 1.013250 bar (der 1 bar er $10^5 \text{ N/m}^2 = 10^5 \text{ Pa}$). *Sammensetningen* av (tørr)⁴

² Omregningsfaktoren mellom (termokjemisk) kalori og Joule er 4.184 (eksakt), men det finnes også andre “kalorier” i bruk, blant annet *International Table (IT)*-kalorien fra 1956 med omregningsfaktor 4.1868, og “ved 15 °C”-kalorien fra 1950 med omregningsfaktor 4.1855. Problemet skriver seg tilbake til 1800-tallet da man benyttet ulike enheter for varme (kalori) og arbeid (Joule).

³ Enheden kalori var opprinnelig definert som varmemengden for å gi 1 gram vann en temperaturstigning på 1 °C. Tilsvarende var enheten Btu definert som varmemengden for å gi 1 lb vann en temperaturstigning på 1F. For vann har vi da at $C_p(l) \approx 1 \text{ Btu/lb F} \approx 1 \text{ cal/g K} = 4.184 \text{ kJ/kg K}$.

⁴ Med “tørr” (*dry*) 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

luft kan i de fleste tilfeller settes til 21 mol% O_2 og 79% N_2 (hvis du vil være litt mer nøyaktig kan du bruke 78.1% N_2 , 0.9% Ar og 21% O_2 ; det “beryktede” CO_2 -innholdet i luft er kun ca. 0.035% i gjennomsnitt). *Molvekten* M for (tørr) luft er tilnærmet 29 g/mol. *Varmekapasiteten* av luft er $C_p = 29 \text{ J/mol K}$ (= 1.0 kJ/K kg) og man regner $\gamma = C_p/C_V = 1.4$. *Tettheten* av luft ved 1 bar og 25 °C er når vi antar ideell gass

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

Vann. *Molvekten* for vann er mer nøyaktig 18.015 g/mol. Man bør kjenne en del fysiske data for vann (her gitt ved ca. 25 °C):

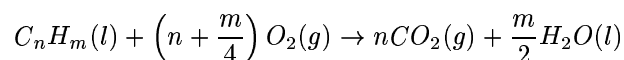
$$\begin{aligned} \text{Væske :} \quad & \rho(l) = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \\ & C_p(l) = 4.18 \frac{\text{kJ}}{\text{K kg}} = 75.3 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \\ \text{Gass :} \quad & \rho^\ominus(g) = \frac{p^\ominus M}{RT} = 0.74 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}; \\ & C_p(g) = 1.87 \frac{\text{kJ}}{\text{K kg}} = 33.6 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \\ \text{Fordampningsvarme :} \quad & \Delta_{\text{vap}}H = 2444 \text{ kJ/kg} = 44.03 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Ved vannets normale kokepunkt (100 °C) er fordampningsvarmen 2257 kJ/kg = 40.66 kJ/mol.

Merk at i de gamle kalorienhetene er $C_p(l, H_2O) = 1 \text{ cal/g K} = 1 \text{ kcal/kg K}$ (definisjonen på en kalori var jo nettopp varmemengden for å varme opp 1 g vann 1 grad – men merk at den “folkelige” matkalorien benyttet tidligere i dagligtale og på merking av matvarer egentlig var 1 kcal.) Merk at det krever 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 nomogramform i Appendix (side 355 og 356). Vi merker oss her at varmekapasiteten for væske typisk er i området 2 kJ/K kg, og at vann skiller seg klart ut med sin høye verdi på 4.18 kJ/K kg.⁵

Fordampningsvarmer for **hydrokarboner** er typisk ca. 400 kJ/kg (dvs. mye lavere enn for vann som har verdi 2444 kJ/kg). Forbrenningsvarmen for hydrokarboner er typisk ca. 100 ganger høyere enn fordampningsvarmen. For hydrokarboner C_nH_m med $n > 4$ er den “høyere” forbrenningsvarmen ved 25 °C ca. 48000 kJ/kg. Dette er standard reaksjonsvarme $\Delta_r H^\ominus$ for



og 1 atm ved de tre temperaturene). Kommentar: Med “mettet” (*saturated*) menes generelt at vi har likevekt med en annen fase. i dette tilfellet er luften (gassen) i likevekt med vann (væske), dvs. luften inneholder maksimal mengde vann før vi får utkondensering.

⁵ 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.

Forbrenningsvarmen pr. kg er noe større for små hydrokarboner, og metan har en (høyere) forbrenningsvarme lik 55501 kJ/kg. Ofte (f.eks. ved angivelsen av energimengde i brensel) brukes den "lavere" forbrenningsvarmen (med vann som gassprodukt) som typisk er 3500 kJ/kg lavere. Lavere forbrenningsvarmen er 50014 kJ/kg for metan, ca. 42000 kJ/kg for fyringsolje, ca. 29300 kJ/kg for kull og ca. 12800 kJ/favn for ved (1 favn ved = 2.4 m³ stablet ved). Se side 298 for mer om forbrenningsreaksjoner.

Varmekapasitet for ideell gass. For en ideell gass er varmekapasiteten kun en funksjon av temperaturen og vi har videre

$$\boxed{C_{p,m} - C_{V,m} = R} = 8.3145 \text{ J/mol} \quad (1.6)$$

For ideelle gasser kan varmekapasiteten beregnes fra statistisk termodynamikk ved å summere bidragene fra molekylenes bevegelse (translasjon, rotasjon og vibrasjon), samt elektroniske bidrag ved svært høye temperaturer. Isolert sett har hvert atom i molekylet 3 frihetsgrader til bevegelse, og det totale antall bevegelsesfrihetsgrader er derfor $3N_a$, der N_a er antall atomer i molekylet. For ideell gass gir hver aktive frihetsgrad et bidrag $\frac{1}{2}R$ [J/K,mol] til varmekapasiteten, og ved tilstrekkelig høye temperaturer har vi derfor at bidraget fra bevegelse er $C_{V,m} = 3N_a \frac{R}{2}$. Men ved lave temperaturer er ikke vibrasjonsfrihetsgradene aktive, og vi har $C_{V,m} = (3 + \nu_R) \frac{R}{2}$, hvor 3 står for de tre translasjonsfrihetsgradene og $\nu_R \leq 3$ er antall rotasjonsfrihetsgrader (ved tilstrekkelig lav temperaturer kan en rotasjonsfrihetsgrad være bare delvis aktiv).

For en monoatomisk gass ($N_a = 1$, f.eks. He eller Ar) er det kun translasjon og $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$, dvs. $C_{p,m} = (\frac{3}{2} + 1)R = 2.5R = 20.79 \text{ J/mol K}$. For et diatomisk molekyl (f.eks. N_2) er $\nu_R = 2$. Med begge rotasjonsfrihetsgradene aktive er da $C_{p,m} = (\frac{5}{2} + 1)R = 29.1 \text{ J/mol,K}$. For *større molekyler* er $\nu_R = 3$ og med alle tre rotasjonsfrihetsgradene aktive får vi $C_{p,m} = (\frac{6}{2} + 1)R = 33.2 \text{ J/mol K}$. Men pga. bidraget fra vibrasjon ved høyere temperaturer (spesielt for de større molekylene) er den virkelige verdien høyere; f.eks. er $C_{p,m}$ (ideell gass) ved 25 °C lik

- 33.63 J/mol K for H_2O
- 35.89 J/mol K for NH_3
- 35.52 J/mol K for CH_4
- 73.76 J/mol K for C_3H_8

Ideell gass varmekapasiteter er viktige ved praktiske beregninger (se side 279), og i praksis brukes empiriske uttrykk for temperaturavhengigheten (se side 291), f.eks. $C_p(T) = A + BT + CT^2 + DT^3$. Merk at varmekapasiteten for *ideell gass* alltid øker med temperaturen (men pga. trykkavhengigheten for reell gass vil varmekapasiteten for mettet damp (reell gass) avta mot null når vi nærmer oss det kritiske punkt).

Gassvolumer. Mengder angis ved massen (m) eller antall mol (n). Fra gammelt av har det også vært vanlig å bruke *volum* til å angi mengde, fordi det er enhet som er enkelt å forstå og måle. Problemet er at volumet ikke er et presist mengdemål

siden det også avhenger av temperatur og trykk. Dette har medført at man har innført en rekke ulike “standard” (“normal”)-tilstander for å angi volumer – både for gass og væske.

Her ser vi på gasser hvor volumet av stoffet som en (tenkt) ideell gass brukes som en alternativ måte å angi antall mol på. For ideell gass er molvolumet gitt ved

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

Vi finner da for eksempel at ved $T = 298.15\text{K}$ og $p = 1\text{ bar}$ er $V_m^\ominus = 8.3145 \cdot 298.15/10^5 = 24.790 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol} = 24.79 \text{ l/mol}$. Men også andre temperaturer og trykk benyttes:

- Enheten “**normalkubikkmeter**” [Nm^3] er definert som volumet av 1 mol ideell gass ved 0°C og 1 atm , der vi har

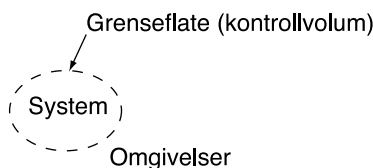
$$V_m = \frac{8.3145 \text{ J/K mol} \cdot 273.15 \text{ K}}{1.01325 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2} = 22.414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol} = 22.414 \text{ l/mol}$$

Vi har da at $1 \text{ Nm}^3 = 1/(22.414 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{44.615 \text{ mol}}$.

- Enheten “**standard kubikkmeter**” [Sm^3] er opprinnelig definert (US) ved 60°F (15.56°C) og 0 psig (1 atm) der $V_m = 8.3145 \cdot 288.706/(1.01325 \cdot 10^5) = 23.690 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 23.690 \text{ l/mol}$. Vi har da ved 60°F at $1 \text{ Sm}^3 \text{ (US)} = 42.211 \text{ mol}$. Dagens *ISO-standard* som bl.a. brukes i Nordsjøen er imidlertid å definere Sm^3 ved 15°C og 1 atm , der $V_m = 8.3145 \cdot 288.15/(1.01325 \cdot 10^5) = 23.645 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 23.645 \text{ l/mol}$. Vi har da ved 15°C at $1 \text{ Sm}^3 \text{ (ISO)} = \mathbf{42.292 \text{ mol}}$ (som er 0.2% høyere enn US-verdien).

1.5 Viktige begreper

I dette faget fokuserer vi på *prosessen* (hendelsesforløpet, ”veien”) for å komme fra en tilstand (føde) til en annen tilstand (produkt). For å studere dette må vi definere nærmere systemet og omgivelsene der prosessen skjer. Her følger definisjoner av disse og en del andre viktige begreper. De fleste er fra termodynamikken og for mer detaljer vises det til Appendix A.



Figur 1.1: System og omgivelser

Prosess - Hendelsesforløp fra en begynnelsestilstand til en slutttilstand. I våre prosesser skjer dette ved transport, overføring eller transformasjon av masse og/eller energi som bringer oss fra en innstrøm til en utstrøm.

System - Avgrenset del av verden som vi betrakter (det utenfor kalles **omgivelser** - som forøvrig også er et system).

Kontrollvolum - Romlig avgrensning av systemet (avgrenset fra omgivelsene med systemets grenseflate).

Lukket system - System uten utveksling av masse med omgivelsene.

Isolert system - System uten interaksjon med omgivelsene, dvs. et lukket system uten utveksling av varme eller arbeid med omgivelsene.

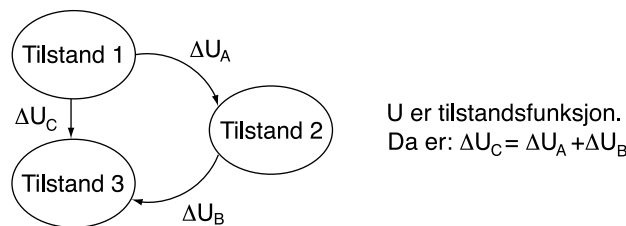
Eksempel på et isolert system: En perfekt termosflaske.

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 for et system i intern likevekt kun avhenger av systemets tilstand i et gitt tidspunkt og ikke av hvordan ("veien") systemet kom til denne tilstanden.



Figur 1.2: Eksempel på tilstandsfunksjon

I tillegg til sammensetningen må minst to tilstandsvariable angis for å entydig spesifisere systemets (termodynamiske) tilstand – verdien av de øvrige tilstandsvariable er en funksjon av disse (se også side 270). I våre systemer velges ofte følgende “basisvariable”: Mengden n_i av alle komponentene (alternativt total molmengde n og sammensetning x_i), 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

$$pV = nRT \quad (1.7)$$

der gasskonstanten $R = 8.3145 \text{ J/K mol}$ er en universell konstant uavhengig av sammensetningen. Ideell gasslov gjelder best ved lavt trykk og ved høy temperatur (se figur side 274). For reelle gasser benyttes mer kompliserte ligninger med parametere som er en funksjon av sammensetningen, f.eks. Redlich-Kwongs tilstandsligning (se side 277).

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 en mengde (bulk) stoff [kg]. En strøm defineres ved sin mengde (f.eks. kg eller kg/s) og tilstand. Tilstanden angis typisk ved å gi følgende intensive variable: sammensetning, trykk, temperatur og evt. fasefordeling (i stedet for de to siste kan man oppgi entalpiinnhold)

Reversibel prosess - Hypotetisk 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 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.

Kontinuerlig prosess - Prosess med kontinuerlig føde og kontinuerlig uttapping av produkt, dvs. et spesialtilfelle av et åpent system. En slik kontinuerlig prosess med inn- og utstrømmer kalles ofte for en **strømningsprosess**.

Stasjonær (*steady-state*) prosess - Kontinuerlig prosess der alle variable er uavhengig av tiden (NB. Det betyr ikke at det ikke “skjer noe” siden strømmene endres gjennom de ulike prosessenhetene). *Eksempel*: Blanding av kaldt og varmt vann ved en dusjprosess.

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

Konstante betingelser

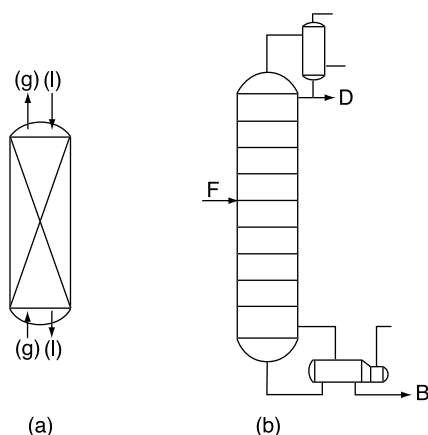
- *isoterm*: konstant temperatur
- *isobar*: konstant trykk
- *isochor*: konstant volum
- *isentalpisk*: konstant entalpi
- *isentropisk*: konstant entropi

1.6 Enhetsoperasjoner

Utviklingen av kjemiteknikken (*chemical engineering*) som fagfelt henger nært 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 dette forenklet utvekslingen av erfaring og beskrivelsen av prosessene vesentlig. Noen enhetsoperasjoner (her listet alfabetisk) er:

Absorber eller absorpsjonskolonne (Figur 1.3a). Kolonne (se kolonne) med to føydestrømmer (gass og væske) og to produktstrømmer (gass og væske), der hensikten er å fjerne en eller flere “tunge” komponenter fra gassen ved at de overføres til (absorberes i) væsken. I en strippekolonne (se stripper) skjer prosessen med motsatt fortegn.

Bråkjøler (*quen*ch). Apparaturler der en varm føydestrøm (vanligvis gass) bringes i direkte kontakt med en kald strøm (ofte kaldt vann) for å få til en rask avkjøling. Brukes ofte etter en reaktor for å stoppe reaksjonen.



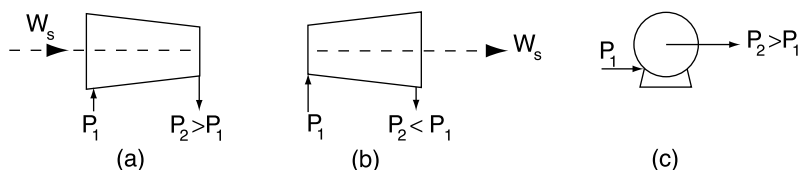
Figur 1.3: (a) Absorber/stripper (kolonneseksjon). (b) Destillasjonskolonne.

Destillasjon (Figur 1.3b). Prosess der en føydestrøm F separeres i en “lett” produktstrøm (destillat D) og en “tung” produktstrøm (bunnprodukt B) ved bruk av suksessiv fordampning og kondensasjon. De tre strømmene F , D og B er vanligvis i væskefase. I selve kolonnen (se kolonne) strømmes damp og væske i motstrøm, og føyden kommer inn et stykke opp i kolonnen. Man utnytter at flyktigheten (damptrykket) til ulike komponenter er ulik. I toppdelen av kolonnen (over føydepunktet) vil tunge komponenter kondensere og derved fjernes fra gassen og overføres til (absorberes i) væsken, mens i bunndelen vil lette komponenter fordampe og derved fjernes (strippes) fra væsken og overføres til gassen. Derved oppkonsentreres lette komponenter i toppen og tunge komponenter i bunnen.

Dampstrømmen oppover i kolonnen (“oppkøket”) genereres ved at man tilfører varme ved høy temperatur og fordamper væske i en *koker* (*reboiler*) i bunnen av kolonnen. Væskestrømmen nedover i kolonnen (refluksen) genereres ved at man fjerner omtrent samme varmemengde ved en lavere temperatur og kondenserer damp i en *kondensator* (*condenser*) i toppen av kolonnen. Kokeren og kondensatoren er begge varmevekslere.

Ekstraksjon. Utveksling av komponenter mellom to væskestrømmer. Dette kan skje i en ekstraksjonskolonne (se kolonne) med de to væskestrømmene i motstrøm.

Kolonne- eller tårnseksjon (Figur 1.3a). Apparat der lett fase (vanligvis gass, men kan være væske) og tung fase (væske) kontaktes ved at den lette fasen strømmer oppover i kolonnen og den tunge fasen strømmer nedover i motstrøm. Hensikten er å utveksle en eller flere komponenter mellom de to fasene. Det er viktig å oppnå god kontakt mellom fasene. For oppnå dette brukes som “innmat” enten plater (platekolonne) eller fyllmateriale som gir stor kontaktoverflate, f.eks. Rashig-ringer (pakket kolonne eller fylt kolonne).



Figur 1.4: (a) Kompressor. (b) Turbin. (c) Pumpe

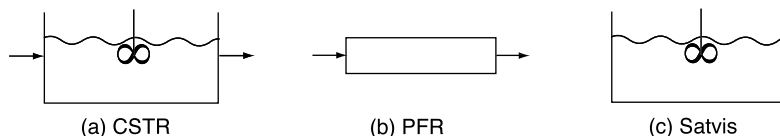
Kompressor (Figur 1.4a). Enhet som øker trykket til en gass-strøm ved å tilføre mekanisk arbeid (akselarbeid eller shaft work, W_s). Virkningsgraden η angir fraksjonen av tilført arbeid som omdannes til “nyttig” økning i trykket (det resterende øker gassens temperatur pga. friksjonstap). Det motsatte av en kompressor er en turbin (se dette).

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

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

Pumpe (se Figur 1.4c). Enkel “kompressor” (se dette) som brukes til å øke trykket til en væskestrøm ved å tilføre mekanisk arbeid.

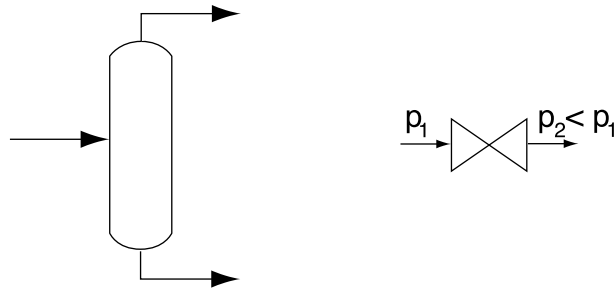
Reaktor (se Figur 1.5). Enhet der det skjer en kjemisk omsetning. Ulike typer reaktorer er: (a) Blandetanksreaktor (*continuously stirred tank reactor, CSTR*), (b) stempelstrømreaktor (*plug flow reactor, PFR*), og (c) satsvis (*batch*) reaktor.



Figur 1.5: Reaktortyper

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

Separator (Figur 1.6a). Fellesbetegnelse for mange forskjellige enhetsoperasjoner (typisk tanker eller “dunker”) hvor en strøm separeres i to (eller flere) utstrømmer med ulik sammensetning. Eksempler: gass/væske-separator (flash-tank), væske/væske-separator etc. (Hvis utstrømmene har lik sammensetning kaller vi enheten for en *splitter*.)



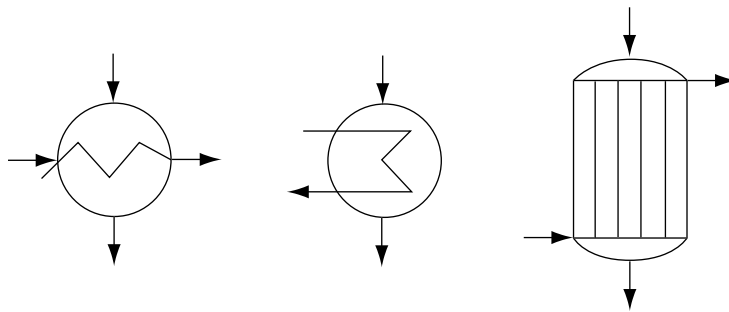
Figur 1.6: (a) Separator. (b) Ventil

Stripper eller strippekolonne (Figur 1.3a). Kolonne (se dette) med to fødestrømmer (gass og væske) og to produktstrømmer (gass og væske), der hensikten er å fjerne (strippe av) en “lett” komponent fra væsken ved at den overføres til gassen. I en absorpsjonskolonne (se dette) skjer prosessen med motsatt fortegn.

Turbin (ekspansjonsmaskin) (Figur 1.4b). Enhet der det tas ut mekanisk arbeid (W_s) fra trykkpotensialet (dvs. fra en trykkreduksjon) fra en gass eller væske. En kompressor er det motsatte av en gassturbin, og en pumpe det motsatte av en væsketurbin.

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

I en ideell turbin utvikles ingen friksjonsvarme slik at hele trykkpotensialet omsettes til mekanisk arbeid. Virkningsgraden η angir fraksjonen av det ideelle arbeidet som tas ut i virkeligheten (det resterende øker gassens temperatur pga. friksjonstap).



Figur 1.7: Alternative flytskjemasymboler for varmeveksler

Varmeveksler (Figur 1.7). Enhet der varme overføres fra en varm strøm til en kald strøm gjennom en vegg.

Ventil (Figur 1.6b). Stor “kran” der man oppnår et trykkfall. I en reguleringsventil kan strømmengden [kg/s] justeres ved å endre ventilstillingen som endrer

strømningstverrsnittet.

Vifte . En enkel kompressor (se dette) der formålet hovedsaklig er forflytning av gassen og ikke trykkøkning.

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

- blander
- dekanter
- dråpefanger
- elektrostatisk filter
- filter, filterpresse (se side 54 og 70)
- flotasjon
- granulering
- knuser, mølle
- koalisor
- sentrifuge (se side 70)
- sedimenterings-separator
- sikt
- skrue (pumpe for faste stoffer)
- sykklon, hydrosyklon
- tørker (se side 70)
- venturivasker

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

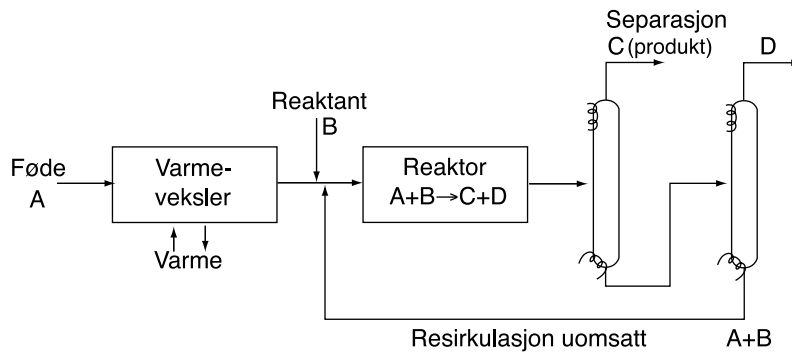
1.7 Satsvis kontra kontinuerlig prosess

Forskjellen mellom en satsvis og kontinuerlig prosess er illustrert i Figur 1.8. I en kontinuerlig prosess har man en egen enhet (varmeveksler, reaktor, kolonne, etc.) til hver delprosess og enhetene er arrangert sekvensielt i rom med en kontinuerlig strøm mellom dem. I tillegg er det vanligvis kontinuerlig resirkulasjon for å forbedre utbyttet. I en satsvis prosess, som ofte er en direkte oppskalering av prosessen som brukes på lab- eller kjøkkenbenken, brukes ofte samme enhet for flere delprosesser, og delprosessene foregår her sekvensielt i tid.

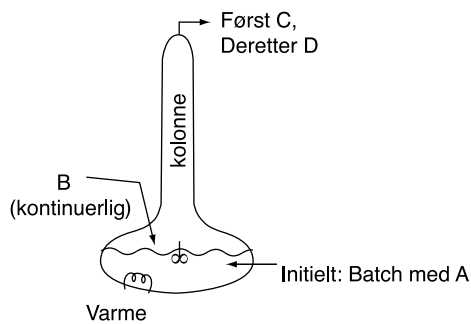
Kontinuerlig produksjon kan gi vesentlig lavere energiforbruk enn satsvis produksjon, blant annet fordi man kan dekke energibehov i en del av prosessen med energioverskudd et annet sted. Det er også lettere å automatisere prosessen slik at man har mindre behov for operatører. Kort sagt blir driftskostnadene lavere enn ved satsvis produksjon. I tillegg er det en del prosesser som er lite egnet for satsvis produksjon. Dette gjelder spesielt gassfaseprosesser med kort oppholdstid i reaktoren, og dette inkluderer svært mange av dagens viktigste industrielle prosesser.

På den annen side er kontinuerlige anlegg mer kompliserte og krever ofte langt større investeringer enn et satsvis anlegg med samme kapasitet. For små

1. KONTINUERLIG:



2. SATSVIS (samme apparatur til mange operasjoner):



1. Oppvarming
2. Reaksjon med tilsats av B ($A+B \rightarrow C+D$)
3. Destillasjon (Produkt C)
4. Destillasjon (Produkt D)
5. Gjenværende: Uomsatt A og B til neste batch

Figur 1.8: Kontinuerlig og satsvis prosess med samme føde og produkt

produksjonsmengder vil derfor satsvis produksjon være mer lønnsomt. Satsvise anlegg er også langt mer fleksible og man kan samme bruke standard apparatur til å produsere en lang rekke produkter. Et kontinuerlig anlegg er på den annen side spesialtilpasset den aktuelle føde og produkt, og man regner at det tar minimum 2-3 år å få en ny kontinuerlig prosess produksjonsklar - dette kan overstige markedslevetiden for enkelte spesialprodukter.

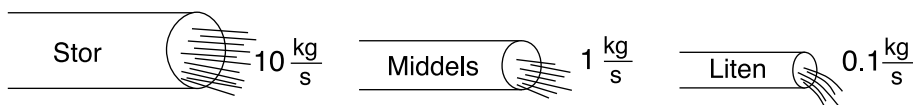
Fram til ca. 1900 foregikk omtrent all produksjon satsvis, og fram til omtrent 1970 var kjemiingeniørenes kanskje viktigste oppgave å erstatte gammeldagse satsvise ("bøtte-og-spann") anlegg med moderne kontinuerlige prosesser. Det meste av utdannelsen var og er derfor rettet mot kontinuerlige prosesser. Men i de siste årene har man fått øynene opp for at satsvise prosesser er å foretrekke når stor fleksibilitet ønskes og for små produksjonsmengder.

De fleste storskala prosesser med årsproduksjon større en ca. 5000 tonn/år foregår i

dag kontinuerlig, mens prosesser med produksjon mindre enn ca. 500 tonn/år foregår satsvis. For produksjonsmengder mellom ca. 500 og 5000 tonn/år bør man foreta en nærmere vurdering.

1.7.1 Typisk produksjonsmengde i en kontinuerlig prosess

I kontinuerlige prosesser foregår produksjonen vanligvis døgntkontinuerlig. Vi antar typisk 8000 driftstimer i et år som er ca. 90% av det totale antallet på 8760 timer.



Figur 1.9: Stor, middels og liten produksjonsmengde.

- I de **minste** kontinuerlige prosesser vil produksjonsmengden være ca. 1000 tonn/år ≈ 3 tonn/d (d står for døgn) ≈ 0.1 tonn/h (h står for time) ≈ 2 kg/min ≈ 0.03 kg/s.
- 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. oljeraffineri) kan produksjonsmengden være enda en faktor 10 større enn dette.
- Oppsummert ligger produksjonsmengden i området fra 0.03 kg/s (meget lite anlegg) til 0.1 kg/s (lite anlegg), 1 kg/s (middels anlegg), 10 kg/s (stort anlegg) og 100 kg/s (kjempeanlegg).
- *Huskeregelen:* En “**middels**” strøm (se Figur 1.9) er på rundt 1 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 3000 mol/s (kjempeanlegg).

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

1.7.2 Typisk produksjonsmengde i en satsvis prosess

Ofte foregår satsvis produksjon ved at man starter på en ny sats (batch) hver dag. La oss anta at vi har produksjon 250 dager pr. år og har 1 sats pr. dag. Da har vi

- En årsproduksjon på under 500 tonn/år (der satsvis produksjon vanligvis er best) tilsvarer en sats på mindre enn 2 tonn.
- En årsproduksjon på over 5000 tonn/år (der kontinuerlig produksjon vanligvis er best) tilsvarer en sats på mer enn 20 tonn.

1.8 Litt økonomi

Investeringskostnaden I [\$; NOK] for en enhet eller prosess som funksjon av produksjonsmengden m [kg/s] skrives ofte på formen

$$I = c_0 + c_1 m^q; \quad (\text{typisk : } q \approx 0.67) \quad (1.8)$$

Her er skalerings eksponenten q nesten alltid mindre enn 1, dvs. vi har en storskala-fordel ved at investeringen øker mindre enn proporsjonalt med produksjonen. Verdien $q \approx 0.67$ kan begrunnes med at produksjonskapasiteten m øker proporsjonalt med volumet av apparaturen, mens investeringen I typisk øker proporsjonalt med arealet av apparaturen. Hvis L [m] representerer en typisk lengde på apparaturen har vi da at $m \sim L^3$ (dvs. $L \sim m^{1/3}$) og $I \sim L^2$ og det følger at $I \sim m^{2/3}$ dvs. en eksponent på $2/3 = 0.67$.

Uttrykket i (1.8) kan brukes både for et kontinuerlig og satsvis anlegg, men verdien av faktorene c_0 og c_1 er vanligvis mindre for et satsvis anlegg. Merk at man ved satsvis produksjon kan ha mulighet for å leie seg tid på et eksisterende generisk anlegg i stedet for å bygge nytt.

Ved overslagsberegninger beregner man ofte kun kostnaden for innkjøp av hovedapparaturen, dvs. man tar ikke med kostnader til ventiler, mindre pumper, måleutstyr, automatisering (regulering), montering, etc. For å beregne den totale investeringen I multipliseres kostnaden for hovedapparaturen med en erfaringsverdi ("Langfaktoren"). Langfaktoren ligger typisk rundt 5.

Vi illustrerer nå ideene for økonomisk analyse på et enkelt eksempel.

Eksempel 1.2 økonomisk analyse av satsvis og kontinuerlig produksjon. For et **kontinuerlig** (c for continuous) *produksjonsanlegg som produserer stoffet X antas investeringskostnaden lik*

$$I_c[\$] = 10 \cdot 10^5 + 0.5 \cdot 10^5 m^{0.7}$$

der m [t/y] årsproduksjonen i tonn og vi ser at skalerings eksponenten er 0.7. Vi merker oss at det koster en million dollar å bygge et anlegg med 0 produksjonskapasitet. Produksjonskostnaden i det kontinuerlige anlegget når vi ser bort fra kapitalkostnader antas lik

$$P_c[\$/y] = 2 \cdot 10^6 + 100 \cdot m[t/y]$$

Her er den konstante faktoren relatert til blant annet en minimumsbemanning mens det variable bidraget er relatert til energi, operatører og råstoffer. Hvis vi antar at anlegget er i drift i 10 år, og at vi avskriver investeringen lineært over denne perioden så blir den totale årlige produksjonskostnaden [$\$/y$] lik $P_c + I_c/10$ og kostnaden pr. tonn blir $C_c = P_c/m + I_c/(10m)$ eller

$$C_c[\$/t] = 2 \cdot 10^6/m + 100 + 10^5/m + 0.5 \cdot 10^4 m^{-0.3} = 100 + 2.1 \cdot 10^6/m + 0.5 \cdot 10^4 m^{-0.3} \quad (1.9)$$

der m er i [t/y]. For eksempel, med en produksjon på $m = 10000$ t/y blir produksjonskostnaden i \$ pr. tonn:

$$C_c[\$/y] = 100 + 210 + 315 = 625$$

For et **satsvis** (b for batch) *produksjonsanlegg for det samme stoffet X antas i dette eksemplet at investeringskostnaden er 1/10 av for det kontinuerlige anlegget, dvs. $I_b = I_c/10$, mens de variable produksjonskostnadene til energi, råstoffer og operatører antas 10 ganger høyere*

$$P_b[\$/y] = 1000 \cdot m[t/y]$$

(Merk at dette er et eksempel og tallene kan være vidt forskjellige i et annet tilfelle). Den totale produksjonskostnaden (igjen med avskrivning over 10 år) blir lik $P_b + I_b/10[\$/y]$ og kostnaden pr. kg blir

$$C_b[\$/t] = 1000 + 10^4/m + 0.5 \cdot 10^3 m^{-0.3} \quad (1.10)$$

der m er i $[t/y]$. For eksempel, med en produksjon på $m = 10$ t/y blir produksjonskostnaden i dollar pr. tonn:

$$C_b[\$/t] = 1000 + 1000 + 250 = 2250$$

Tabellen under sammenligner produksjonskostnaden $[\$/t]$ for en del verdier av kapasiteten $[t/y]$:

	$m[t/y]$	1	10	100	1000	10000	100000	1000000
Kontinuerlig :	$C_c[\$/t]$	2100000	213000	22400	2830	625	279	181
Satsvis :	$C_b[\$/t]$	11500	2250	1225	1072	1032	1016	1008

Vi ser at for dette eksemplet krysser kostnadene for satsvis og kontinuerlig produksjon ved ca. 4000 t/y (men vanligvis ligger det ved noe lavere produksjon).

1.9 Noen artige oppgaver

Under finner du noen artige oppgaver som gir litt trening i beregning med ulike enheter og gir litt innsikt i typiske størrelser av tall. Det anbefales sterkt at man tar med enhetene som kontroll når løsningen utarbeides. Manglende opplysninger kan hentes fra informasjon gitt tidligere i kapitlet.

Øving 1.1 En dag er strømprisen (for elektrisk kraft) 0.25 NOK/kWh. Hva tilsvarer dette i NOK/kJ? (Svar. 69.4 E-6 NOK/kJ)

Øving 1.2 En dag er prisen for en olje med tetthet 0.8 kg/l lik 2.50 NOK/l. Hva tilsvarer dette i NOK/kJ? (Svar. 69.4 E-6 NOK/kJ med vann som gassprodukt)

Øving 1.3 Hvor mye koster det da å varme opp 100 l vann fra 10 °C til 50 °C ved bruk av elektrisitet eller olje? (Svar. 1.16 NOK)

Øving 1.4 Hvor mye olje [kg] trengs for å varme opp 100 l vann fra 10 °C til 50 °C? (Svar. 0.372 kg olje med vann som gassprodukt)

Øving 1.5 Oljeprisen for Nordsjøolje er en dag 30 USD/fat og dollarkursen er 8 NOK/USD. 1 barrel (fat) = 159 l. Hva er oljeprisen i NOK/l? (Svar. 1.51 NOK/l)

Øving 1.6 Ved en bensinstasjon i USA er prisen 1.31 USD/gallon. Hva tilsvarer dette i NOK/l? (Svar. 2.77 NOK/l)

Øving 1.7 Gassproduksjonen i den norske delen av Nordsjøen var i 2001 $53 \cdot 10^9$ Sm^3 (som var ca. 2% av verdens produksjon av naturgass). Hva tilsvarer dette i kg/s og hva er forbrenningsverdien i GW (anta at naturgassen har molvekt 18 g/mol og brennverdi 42 MJ/ Sm^3). (Svar. 1277 kg/s. 70.6 GW.)

Øving 1.8 I tillegg de $53 \cdot 10^9 \text{ Sm}^3$ nevnt over ble det i 2001 produsert ytterligere $34 \cdot 10^9 \text{ Sm}^3$ som ble reinjisert som trykkstøtte for oljeutvinning og for å unngå fakkling. Hva er den potensielle verdien av dette som elektrisk kraft (NOK pr. år) dersom man antar en virkningsgrad på omdanning til elektrisk kraft på 50% (inkludert energi for å fjerne CO_2 og reinjisere dette i stedet for naturgass) og en strømpris på 0.15 NOK/kWh. (Svar. 30 milliarder NOK/år, som tilsvarer en verdi på ca. 0.88 NOK/ Sm^3 .)

Øving 1.9 Anta at det finnes 1.5 millioner biler i Norge som årlig kjøres 12000 km og at det midlere bensinforbruket er 0.1 l/km. Anta at bensin har tetthet 0.7 g/l og forbrenningsvarme 48000 kJ/kg. Hva er midlere bensinforbruk (kg/s) og forbrenningseffekt (GW) for alle disse bilene? (Svar. 40.0 kg/s, 1.92 GW.)

Øving 1.10 Elektrisitetsforbruket i Norge var i 1999 ca. 122000 GWh. Hva er midlere elektrisitetsforbruk i GW? (Svar. 13.9 GW.)

Øving 1.11 En vanlig enhet (US) for å angi gassmengder er [scmh]=[SCMH] = [Sm^3/h] (US Sm^3). Vis at $10^3 \text{ scmh} = 11.725 \text{ mol/s}$.

Øving 1.12 Hvor mye CO_2 [Sm^3] dannes når vi forbrenner 1 l bensin (anta at tettheten for bensin er 0.7 kg/l og at molforholdet C:H er 1:2)? (Svar. 1.18 Sm^3 .)

Øving 1.13 Verdens årlige energiforbruk (2002) tilsvarer ca. 10 500 millioner tonn oljeekvivalenter (toe). Hva tilsvarer dette i kWh? Hva er det midlere energiforbruket (effekten) i TW? Hva er det midlere energiforbruket [kW] pr. menneske? (Data: 1 toe tilsvarer ca. 42 GJ og det er 6 milliarder mennesker). (Svar. $1.22 \cdot 10^{14} \text{ kWh/y}$, 14 TW, 2.3 kW/person)

Øving 1.14 Solceller. Når det tas hensyn til refleksjon, mottar jorden fra solen ca. 120000 TW som er ca. 8500 ganger mer energi enn det vi i dag forbruker. Den mest direkte måten å utnytte solenergien på er med solceller.

Den midlere solinnstrålingen til jorda er ca. 240 W/m^2 , men alt dette når ikke ned til overflaten. Anta at man i Sahara har middelerdi på 220 W/m^2 . Hvor stort areal må man dekke med solceller for å dekke verdens energiforbruk (2002) hvis virkningsgraden i en solcelle for omdanning til elektrisitet antas lik 15% (som er et stykke fra den teoretiske grensen på ca. 30%)? (Svar. 433 000 km^2 . Dette er litt under 1/1000 av jordens areal og tilsvarer ca. 70 m^2 solceller pr. person.)

Øving 1.15 Elektrisitetspris med solceller. I Trondheim er soleffekten på det meste ca. 700 W/m^2 , og årsmiddelet ligger rundt 100 W/m^2 Hva blir prisen på strømmen (i NOK/kWh) når prisen på solceller antas lik 5000 NOK/ m^2 og det antas lineær avskrivning over 10 år? (Svar. 3.88 NOK/kWh)

Kommentar: Elektrisitetsproduksjon fra solceller er i dag (2002) relativt beskjeden i et globalt perspektiv og utgjør ca. 500 MW. Elektrisitetsproduksjonen fra solceller vokser med ca. 50% pr. år, og etter hvert som kostnadene for å produsere solceller går ned (her vil prosesssteknikken spille en avgjørende rolle!), forventes strømprisen i de mer solrike strøk av verden å kunne komme under 0.5 NOK/kWh. Oljeselskapet Shell har laget en studie (2001) som konkluderer med at solceller rundt 2050 vil være klodens viktigste kilde til elektrisitet.

Øving 1.16 LNG (liquified natural gas) er flytende metan (mer presist skal det inneholde minimum 92 vekt-% metan). I Teknisk Ukeblad 14. mars 2003 finner vi en artikkel om et nytt småskala LNG-anlegg på Karmøy. Det er oppgitt at "årskapasiteten er 60 tonn eller 20 mill. Sm^3 tilsvarende 220 GWh." Kan disse tallene stemme? (Svar. Nei, men det stemmer rimelig bra hvis 60 tonn er døgnproduksjonen).

Øving 1.17 Følgende tall gjelder for midlere energiforbruk pr. dag for mennesker:

Minimum for å overleve	900 kcal/d
Student, lærer, kontorarbeider	1900 kcal/d
Tømmerhogger, toppidrettsutøver	4500 kcal/d

Hva blir midlere energiforbruk i Watt? (Svar. 44 W, 92 W, 218 W (en person som sitter stille avgir en varme på ca. 60 W, dvs. omtrent tilsvarende en lyspære)).

Øving 1.18 Hvor mye tortillachips pr. dag tilsvarer dette for studenten hvis energiinnholdet (forbrenningsvarmen) er 2150kJ/100g ? (Svar. 370g.)

Øving 1.19 Følgende tilnærmede formel er gitt for det maksimale arbeid et menneske kan yte over en periode P:

$$\dot{W}_s [W] = \frac{2500}{\ln P[s]}$$

Hva blir fra dette det maksimale arbeid over en periode på (a) 2 sekunder og (b) 1 time? (Svar. (a) 3600 W. (b) 305W.)

Kommentar: Merk at arbeid og energiforbruk er to forskjellige ting. Kun en mindre del av menneskets energiforbruk fra forbrenning av mat omsettes til arbeid i musklene (kanskje 10-30%). Resten omdannes til varme og avgis ved varmetap, svetting, etc..

Øving 1.20 Hva er det midlere arbeidet i Watt når en vektløfter løfter en vekt på 200 kg opp 2 m i løpet av 2 sekunder? (Svar. 2000 W).

Øving 1.21 Hva er det midlere arbeidet i Watt når en person på 80 kg stiger opp 1000 m i løpet av en time? (Svar. 222W)

Øving 1.22 Fra (6.14) er arbeidet i en pumpe $\dot{W}_s = \dot{V} \Delta p$ der \dot{W}_s [W] er arbeidet pr. tidsenhet (effekten), \dot{V} [m³/s] er volumstrømmen og Δp [N/m²] er trykkstigningen. Beregn arbeidet som hjertet utfører for en person i hvileposisjon gitt følgende data:

- Blodstrømmen er 5 l/min og går både til lungene og kroppen (via de to hjertekammerene).
- Blodet til lungene forlater hjertet ved 2.9 bar og returnerer til hjertet ved 1 bar
- Blodet til kroppen forlater hjertet ved 1.3 bar ("overtrykket") og returnerer til hjertet ved 0.66 bar ("undertrykket").

Svar. 15.8 W + 5.3 W = 21.2 W.

Øving 1.23 En person puster 20 l/min og utgående luft er 20 °C varmere enn inngående. (a) Hva er varmetapet pga. pustingene (vi ser bort fra endringer i luftens vanninnhold)? (Svar. 7.9 W.)

Øving 1.24 . En person oppholder seg i et tropisk klima slik at varmetap pga. forskjell mellom kroppens og luftens temperatur er neglisjerbart. Hvor mye vann fordampes/svetter personen i døgnet gitt at midlere energiforbruk er 100 W. (Svar. 3.54 kg.)

APPENDIX A

Litt termodynamikk og fysikalsk kjemi

Termodynamikk og fysikalsk kjemi er meget viktig ved prosessstekniske beregninger. Det som står i dette appendixet kunne derfor gjerne ha stått i hoveddelen av boka, men jeg har valgt å samle det her for å holde klarere faglige linjer og vise at termodynamikk er et eget fagområde. Leseren anbefales å lese raskt igjennom kapitlet for å skaffe seg en oversikt, for så å komme tilbake til de enkelte emner ved behov. Fremstillingen er mer i form av en oversikt og det anbefales at man går til andre bøker for å lære mer dersom noen av emnene er nye.

A.1 Molbegrepet

Antall mol kan normalt ikke måles direkte, men er likevel en meget hensiktsmessig størrelse – spesielt for systemer med varierende sammensetning. Hovedforskjellen mellom en kjemiingeniør og en maskiningeniør er forøvrig at den førstnevnte ikke blir flakkende i blikket når begrepet *mol* nevnes. Dette avsnittet er først og fremst myntet på maskiningeniøren.

La oss som eksempel se på reaksjonen $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ der 1 molekyl nitrogen reagerer med 3 molekyler hydrogen og danner 2 molekyler ammoniakk. For å beskrive hva som skjer må man holde rede på antallet av de ulike molekyler. Men molekyler er uhyre små så tallene blir uhyre store. Man har derfor bestemt seg for å kalle en samling på

$$6.023 \cdot 10^{23} \text{ enheter (partikler, molekyler)}$$

for 1 mol. Dette tallet kommer fra at man tok utgangspunkt i antall atomer i 1 g hydrogen og definerte dette antallet som 1 mol, dvs. atomvekten for hydrogen er 1 g/mol.¹

Hydrogenmolekylet består av to hydrogenatomer (H_2) og molvekten for hydrogen $M = 2$ g/mol (eller 2 kg/kmol). Tilsvarende er atomvekten for oksygen 16 g/mol og molvekten for oksygen (O_2) er 32 g/mol. Molvekten for vann (H_2O) er da 18 g/mol, dvs. $6.023 \cdot 10^{23}$ stk. vannmolekyler veier 18 g.

Molvekten for blandinger finnes som det molare middel,

$$M = \sum_i x_i M_i$$

der M_i er molvekten av ren komponent i og x_i er molfraksjonen av komponenten. For eksempel, består luft av 78.1 mol% N_2 , 21.0% O_2 og 0.9% Ar. Molvektene for komponentene

¹ Den eksakte definisjonen som brukes nå er at 1 mol = 12 g av karbon-12 (C^{12}), og atomvekten av hydrogen (H) er da mer nøyaktig 1.008 g/mol.

[g/mol] er henholdsvis 28.01, 32.00 og 39.95, og luftens molvekt er da

$$0.781 \cdot 28.01 + 0.210 \cdot 32.00 + 0.009 \cdot 39.95 = 28.96 \text{ [g/mol]}$$

Øving A.1 Vis at 1 liter vann inneholder 55.5 mol vannmolekyler.

A.2 Termodynamiske begreper

Opprinnelig var termodynamikk læren om sammenhengen mellom mekanisk arbeid og varme, men området for termodynamikken har senere blitt utvidet til å omfatte blant annet kjemisk likevekt og faselikevekt. Sentralt i termodynamikken er begrepet temperatur. Termodynamikken beskjeftiger seg med systemer i intern likevekt og *tiden* (t) inngår derfor ikke. På grunn av tilstandsbegrepet kan vi likevel bruke termodynamikken til å regne på virkelige irreversible prosesser og på systemer som endrer seg med tiden.

- Vær sikker på at du kjenner følgende (se f.eks. begrepslisten på side 13):

- System (åpent, lukket, isolert, adiabatisk)
- Omgivelser
- Prosess
- Tilstand
- Intensive og ekstensive variable

- **Hva er temperatur T ?**

Mikroskopisk, dvs. på molekylnivå, er temperaturen et mål for intensiteten av de uordnede (kaotiske) molekylbevegelsene som translasjon, rotasjon og vibrasjon.

Makroskopisk observerer vi at systemets tilstand (f.eks. volum, trykk eller fase) endres når det kommer i berøring med et annet system pga. forskjell i en egenskap som vi kaller temperatur. Dette skyldes at energi i form av **varme** Q overføres fra høy til lav temperatur inntil vi når temperaturlikevekt.²

Vår temperaturskala (Celsius) ble opprinnelig definert ved at vannets frysepunkt ble satt til 0 °C og vannets kokepunkt ved 1 atm til 100 °C. Man fant senere ut at det finnes en absolutt laveste temperatur, -273.15 °C, hvor det ikke er noen molekylbevegelser, og ut fra dette ble Kelvin-skalaen definert:

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

Dette kalles “absolutt temperatur” fordi $T = 0$ i det absolutte nullpunkt. **I alle sammenhenger i termodynamikken, f.eks. i ideell gasslov, må man bruke absolutt temperatur.**

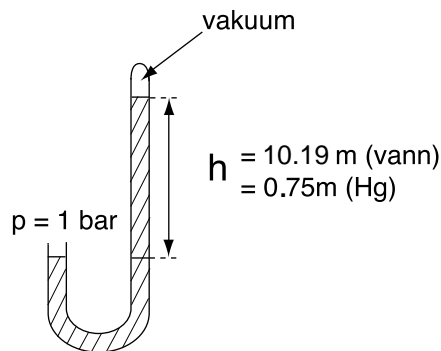
Måling av temperaturen ble tidligere ofte gjort med et kvikksølvtermometer der man utnyttet at kvikksølv utvider seg når temperaturen øker. I dag brukes som oftest et termoelement der man utnytter at den elektriske ledningsevnen endres med temperaturen. For en *termodynamisk definisjon av temperatur* vises det til (B.8) side 325.

- **Hva er trykk p ?** Trykket p [Pa = N/m²] er definert som kraft pr. flateenhet,

$$p \text{ [N/m}^2\text{]} = \frac{F \text{ [N]}}{A \text{ [m}^2\text{]}}$$

Et fluid har også et (internt) trykk som skyldes krefter mellom molekylene. Negativt trykk er teoretisk mulig for systemer med sterke tiltrekningskrefter (men ikke for gasser).

² Det var først på 1800-tallet at man greide man å skille klart mellom begrepene temperatur (intensiv variabel) og varme (ekstensiv variabel).



Figur A.1: Måling av trykk

Makroskopisk kan trykket i et fluid måles med et manometer som vist i Figur A.1 ved at man har likevekt med det hydrostatiske trykket fra en væskesøyle i vakuum og avleser væskehøyden h . En fluidsøyle med areal A og høyde h har masse $m = \rho V = \rho h A$ og fra Newtons 2. lov er kraften denne massen utøver $F = mg$ der $g \approx 9.81 \text{ m/s}^2$ er tyngdens akselerasjon. Det "hydrostatiske trykket" som utøves av fluidet er da

$$p = \frac{F}{A} = \rho g h$$

F.eks. tilsvarer en vannsøyle på $h \approx 10.2$ m et trykk på

$$p = \rho g h = 1000 \text{ kg/m}^3 \cdot 9.806 \text{ m/s}^2 \cdot 10.2 \text{ m} = 1.0 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ bar}$$

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

Eksempel A.1 Barometerformelen. Vi ønsker å finne en formel for lufttrykkets avhengighet av høyden over havet når det antas ideell gass og konstant temperatur 0°C . Formelen skal anvendes til å beregne lufttrykket på Galdhøpiggen.

Løsning. La oss først slå fast at uttrykket $p = \rho g h$ for det hydrostatiske trykket ikke kan brukes direkte fordi luftens tetthet ρ ikke er konstant. Men over en liten høydeforskjell dh kan ρ antas konstant og det lille trykkfallet her er

$$dp = -\rho g dh$$

der vi har negativt fortegn fordi vi regner høyden fra havet og oppover som er motsatt av den vei trykket stiger. For ideell gass har vi fra (A.6) at

$$\rho = \frac{pM}{RT}$$

som innsatt gir

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh$$

For å forenkle beregningene antar vi at både molvekten M [kg/mol], temperaturen T [K] og tyngdens akselerasjon g [m/s²] er uavhengige av høyden h . Integrasjon av ligningen fra trykk $p_0 = 1 \text{ atm}$ til p og fra høyde 0 til h gir da

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mg}{RT} h \quad \Rightarrow \quad p = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{Mg}{RT} h\right)$$

For luft er $M = 29 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$, og vi antar at $T = 273.15 \text{ K}$ (0°C). Med $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ og $R = 8.31 \text{ J/mol}$ får vi da barometerformelen

$$p = p_0 \cdot \exp(-1.25 \cdot 10^{-4} \cdot h[\text{m}]) \quad (\text{A.1})$$

der $p_0 = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar}$. På Galdhøpiggen er $h = 2469 \text{ m}$ og vi finner at normaltrykket er $p = 0.734 p_0 = 0.734 \text{ atm} = 0.744 \text{ bar}$.

I praksis varierer også temperaturen med høyden, se eksempel A.9 på side 288.

Øving A.2 En formel for damptrykket for vann er gitt i Eksempel B.8 (side 320). (a) Bruk denne og (A.1) til å bestemme en formel for normal koketemperatur for vann som funksjon av høyden h . (b) Hva er koketemperaturen på Galdhøpiggen?

Svar. (a) $T_b[\text{K}] = 46.13 + 3816.44 / (11.6703 + 1.25 \cdot 10^{-4} h[\text{m}])$. (b) 364.7 K (91.6°C).

- **Hva er en reversibel prosess?** En reversibel prosess er en prosess der det finnes en komplementær prosess (f.eks. den baklengse prosessen) som bringer systemet og omgivelsene tilbake til sin opprinnelige tilstand. I en reversibel prosess er det hele tiden 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!). 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 (se under) 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! En tilstandsvariabel er kun avhengig av systemets nåtilstand og ikke av hvordan man kom (“veien”) til tilstanden. Systemet forutsettes å være i intern likevekt i hver tilstand. Dette betyr at hvis man starter med en gitt mengde stoff i en tilstand 1 (f.eks. 1 bar, 5 m^3), går til tilstand 2 (f.eks. 2 bar, 5 m^3) (kanskje ved å tilføre varme), videre til tilstand 3 (f.eks. 2 bar, 3 m^3) (kanskje ved å tilføre arbeid), og så går tilbake til tilstand 1 (1 bar, 5 m^3) (kanskje ved å ta ut arbeid og samtidig kjøle), så er verdien av alle de tilstandsvariable uendret. Dette skrives ofte på formen (her for indre energi)

$$\oint dU = 0$$

— Eksempler på tilstandsvariable: Entropi S , entalpi H , indre energi U , volum V , temperatur T , trykk p , varmekapasitet C_p , tetthet ρ , etc.

— Følgende er *ikke* tilstandsvariable: Varme Q og arbeid 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?** Et system har generelt $2 + c$ uavhengige tilstandsvariable der c er antall komponenter.³ For et system med gitt sammensetning (gitt mengde av de c komponentene) er det da kun 2 uavhengige tilstandsvariable, f.eks. V og p . I utgangspunktet kan man velge et hvilket som helst annet par av uavhengige tilstandsvariable, f.eks. vi kan velge p og S , p og H , S og H , S

³ Du kjenner kanskje til Gibbs faseregul (faselov) som sier at antall uavhengige *intensive* variable (“frihetsgrader”) som kan spesifiseres i et system er $F = 2 + c - P - r$ der c er antall komponenter, P antall koeksisterende faser og r antall uavhengige reaksjoner (se side 71) som er i likevekt i systemet. Merk at denne *ikke* er i motstrid med påstanden om at det er $2 + c$ uavhengige variable så lenge minst $P + r$ av de uavhengige variablene velges som *ekstensive* variable.

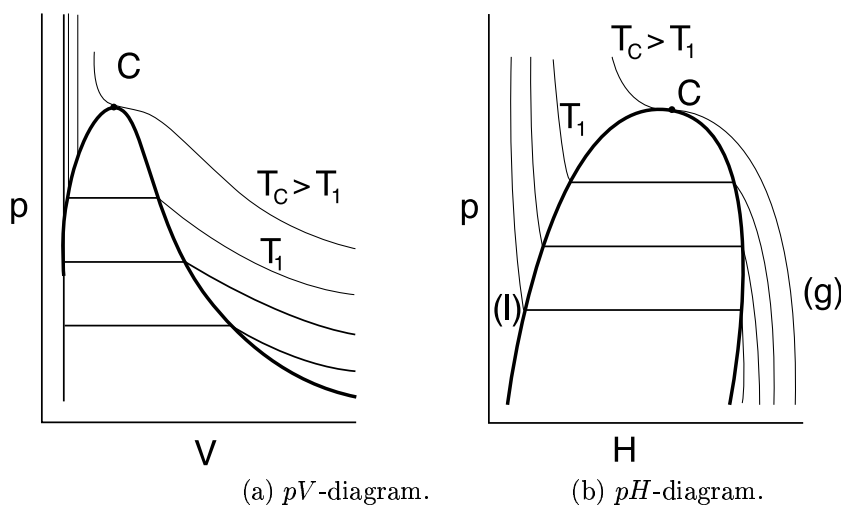
og V , p og T osv. Vi kan da skrive de andre tilstandsvariablene som funksjon av disse to variablene (koordinatene), f.eks. (her for indre energi U)

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

Men man må noen ganger være litt forsiktig med hvilke to variable man velger, f.eks. gir kombinasjonen av p og T ikke en entydig tilstand dersom vi har en ren komponent i et område med flere faser. Betrakt for eksempel 1 mol vann ved 1 atm og 100 °C, dvs. på kokepunktet. Fra den gitte verdien av p og T kan vi ikke si noe om fasefordelingen. Dette følger også av Gibbs faseregul som sier at vi kun kan spesifisere $F = 2 + c - P - r = 2 + 1 - 2 - 0 = 1$ intensiv variabel i dette tilfellet (se fotnote). Men hvis vi i stedet oppgir f.eks. p og H så er fasefordelingen entydig bestemt.

Det mest gunstige valg av variable (de såkalte "kanoniske" variable) avhenger av prosessen man ser på, og mange av termodynamikkens tilsynelatende mysterier har med relasjoner mellom de ulike koordinatsystemene.

A.3 Termodynamiske diagrammer



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.

Figur A.2: Typiske termodynamiske diagrammer for ren komponent

Betrakt et system med gitt sammensetning, f.eks. en ren komponent. Som nevnt over har vi da kun to uavhengige tilstandsvariable. Ved å bruke de to utvalgte tilstandsvariablene som akser i et koordinatsystem kan verdien av de øvrige tilstandsvariable fremstilles i et konturplott (med isolinjer) – dette er de såkalte tilstandsdiagrammer

eller termodynamiske diagrammer; se Figur A.2. Vanligvis inkluderes følgende variable: p , T , H , S og V .

I et pV -diagram (Figur A.2a) brukes V som x -akse og p som y -akse, og vi kan for eksempel avlese p som funksjon av V for konstante verdier av T (isotermene). En *tilstandsligning* (se

under) gir en beskrivelse i ligningsform av denne type diagram. For prosessberegninger er det mest vanlige å bruke pH -diagrammer (Figur A.2b) eller HS -diagrammer (se Appendix F).

Merk. Et pT -diagram er lite hensiktsmessig fordi tofaseområdet for ren komponent blir en linje, og H , S og V gjør et sprang langs denne damptrykkslinjen.

A.4 Tilstandsligninger

Med ordet “tilstandsligning” tenker man vanligvis på en ligning som beskriver hvordan trykket i et fluid avhenger av volum og temperatur (og eventuelt sammensetning).

A.4.1 Tilstandsligningen for ideell gass

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

Boyles lov: $pV = \text{konstant}$ (ved konstant T)

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

Avogadros lov: $V = \text{konstant} \cdot n$ (ved konstant p og T)

Ved å kombinere de tre “lovene” utledes tilstandsligningen for ideell gass (ideelle gasslov),

$$pV = \underbrace{\text{konstant}}_R \cdot nT \quad (\text{A.2})$$

som også kan utledes fra kinetisk gassteori eller statistisk mekanikk. Fra Daltons lov (se under) er videre gasskonstanten R den samme for alle gasser og gassblandinger (av komponenter; atomer og molekyler).

For en **gassblanding** med n_i mol av komponent i kan vi innføre molfraksjonen definert ved $y_i = n_i/n$. Det er da hensiktsmessig å *definere partialtrykket* p_i av komponent i som

$$p_i \triangleq y_i p \quad (\text{A.3})$$

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

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_i + \dots = \sum p_i \quad (\text{A.4})$$

noe som gjelder for både ideelle og reelle gasser. **Daltons lov** for en gassblanding sier at *for en ideell gass er partialtrykket lik trykket komponenten ville hatt om den var alene*. Fra (A.2) kan dette skrives

$$p_i = \frac{n_i R_i T}{V}$$

der vi i utgangspunktet har tatt høyde for at konstanten R_i kan være ulik for ulike komponenter. Men hvis vi kombinerer denne ligningen med definisjonen av partialtrykk, $p_i = \frac{n_i}{n} p$, fås $p = n R_i T / V$ og det følger at gasskonstanten R_i må være lik for alle komponenter⁴ og vi har at den universelle gasskonstanten er $R = 8.3145 \text{ J/mol K}$.

⁴ Daltons lov innebærer at et gitt antall (f.eks. 1 mol = $6.023 \cdot 10^{23}$ molekyler) lette molekyler (f.eks. hydrogen) utøver det samme trykk som det samme antall tyngre molekyler (f.eks. luft), noe som i utgangspunktet virker rart. Årsaken er at de lette molekylene ved en gitt temperatur beveger seg med større hastighet. Eksempelvis er gjennomsnittshastigheten (“*root mean square*” (rms)) v for translasjon for luft ved 298 K fra kinetisk gassteori lik

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

mens hastigheten for hydrogen ved samme temperatur er 1927 m/s.

Ideell gasslov kan skrives på mange andre former, f.eks. på molar basis

$$pV_m = RT$$

der $V_m = V/n$ er molvolumet. Innføres massen

$$m[\text{kg}] = n[\text{mol}] \cdot M[\text{kg/mol}]$$

der M er gassens midlere molvekt, fås ideell gasslov på massebasis,

$$pV = m \frac{R}{M} T \quad (\text{A.5})$$

Vi kan også innføre massetettheten $\rho = m/V$ [kg/m³] og ideell gasslov kan skrives

$$p = \rho \frac{R}{M} T \quad (\text{A.6})$$

Vi merker oss at på massebasis er gasskonstanten R/M [J/kg K] en funksjon av sammensetningen. Maskiningeniører bruker stort sett massebasis og de må da lære seg verdien av gasskonstanten for hvert stoff. For eksempel er R/M lik 287 J/(K kg) for luft og 4116 J/(K kg) for hydrogen.

A.4.2 Avvik fra ideell gass

Antagelsen om ideell gass gjelder best ved lavt trykk (og høy temperatur). Avviket fra ideell gass kan kvantifiseres ved å innføre “kompressibilitetsfaktoren” z definert ved

$$z = \frac{pV}{nRT} \quad (\text{A.7})$$

For en ideell gass er $z = 1$. Avviket fra idealitet kan uttrykkes ved en virialligning, som er en rekkeutvikling av z i trykk eller tetthet. En virialutvikling i trykket gir

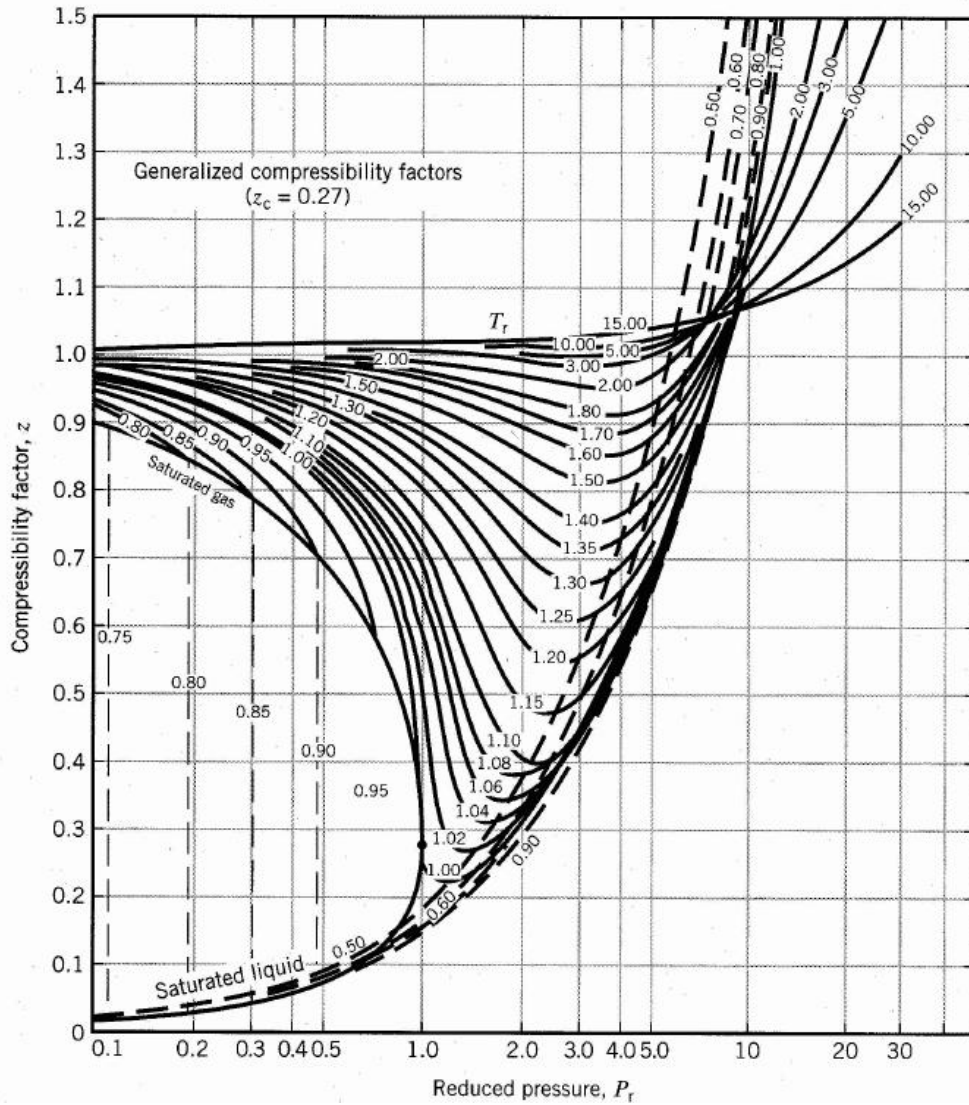
$$z = 1 + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots \quad (\text{A.8})$$

der koeffisientene B, C, D, \dots er funksjoner av T og hvilken komponent vi ser på (for ideell gass er de null). Virialligningen har et teoretisk grunnlag ved at den representerer interaksjoner mellom et molekyl og dets naboer, men brukes lite for praktiske beregninger.

Av mer praktisk interesse er det generaliserte kompressibilitets-diagramet i Figur A.3. som viser z som funksjon av redusert trykk og temperatur,

$$T_r = T/T_c; \quad p_r = p/p_c$$

der T_c er kritisk temperatur og p_c er kritisk trykk for komponenten. Basisen for diagrammet er at de fleste komponenter har en lignende oppførsel hvis man “normaliserer” i forhold til det kritiske punkt ved å innføre redusert trykk og temperatur (dette kalles “loven om korresponderende tilstander”, men begrepet “lov” er her noe misvisende siden det kun er en empirisk forenkling som er nyttig i mange sammenhenger). Av diagrammet ser vi at ved lavere trykk er de tiltrekkende kreftene dominerende og $z < 1$. Vi ser at avviket fra ideell gass er størst nær det kritiske punkt (der $z_c = 0.27$ for tilfellet gitt i diagrammet). Ved meget høye trykk ($p_r > 10$) er de frastøtende kreftene mellom molekylene dominerende og z kan være mye høyere enn 1. Vi merker oss også at avviket fra ideell gass er mindre ved høy temperatur. Diagrammet er nyttig fordi det gir innsikt i avviket fra ideell gass, men ved praktiske beregninger, spesielt for blandinger, brukes tilstandsligninger for reelle gasser som beskrevet under.



Figur A.3: Generalisert kompressibilitetsdiagram

Fra: A.L. Lydersen, R.A. Greenkorn, A. Hougen, University of Wisconsin, 1955.

Eksempel A.2 Vi skal bruke det generaliserte tilstandsdiagrammet i Figur A.3 til å beregne tettheten av etan ved $p = 103 \text{ bar}$ og $T = 333 \text{ K}$ ($60 \text{ }^\circ\text{C}$). Det kritiske punkt for etan er ved $p_c = 48.8 \text{ bar}$ og $T_c = 305.4 \text{ K}$, dvs. vi har $p_r = p/p_c = 2.11$ og $T_r = T/T_c = 1.09$ (dvs. vi har en overkritisk tilstand som ikke kan klassifisere klart som gass eller væske). Fra det generaliserte kompressibilitetsdiagrammet avleser vi $z = 0.39$. Molvolumet av gassen er derved $V = zRT/p = (0.39 \cdot 8.31 \cdot 333/103 \cdot 10^5) \text{ m}^3/\text{mol} = 0.105 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$, og tettheten er $\rho = M/V = 30.1 \cdot 10^{-3}/0.105 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3 = 287 \text{ kg/m}^3$. Den eksperimentelle verdien er til sammenligning ca. 296 kg/m^3 .

A.4.3 Tilstandsligninger for reelle gasser

Ideell gasslov

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

der $V_m = V/n$ er molvolumet gjelder ved lave trykk og høye temperaturer. Det er utviklet mange modifiserte ligninger for å beskrive reelle gasser og væsker. Den mest kjente er **van der Waals tilstandsligning**⁵

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (\text{A.9})$$

der a er en empirisk parameter som beskriver de tiltrekkende kreftene mellom molekylene, og b er en empirisk parameter som uttrykker det volumet selve molekylene opptar. R er uavhengig av sammensetningen, men parameterene a og b er funksjoner av sammensetning. Ved gitt p og T kan (A.9) omformes til en 3.gradsligning ("kubisk ligning") i V_m :

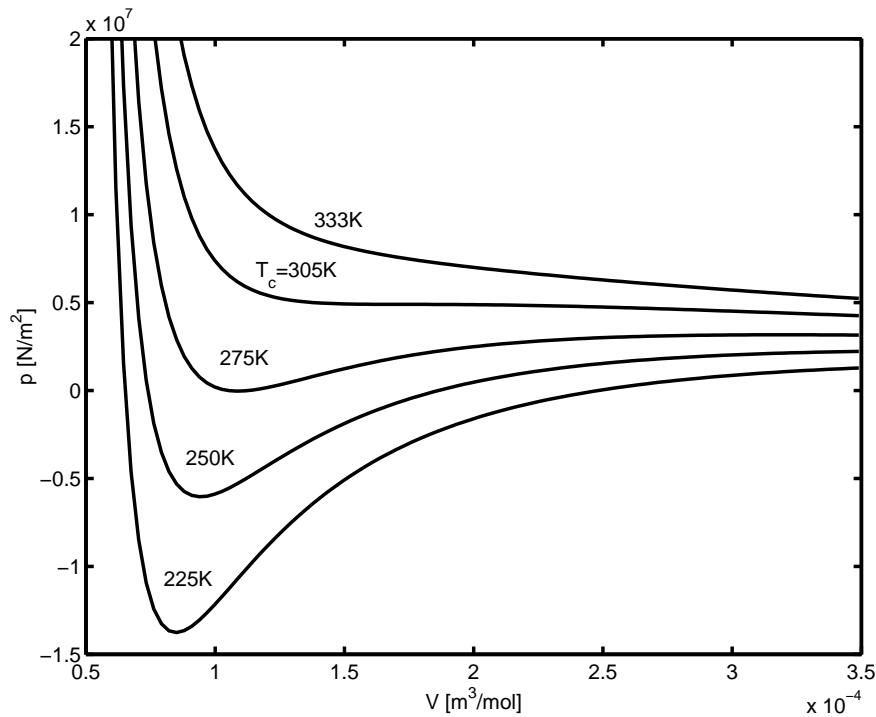
$$pV_m^3 - (bp + RT)V_m^2 + aV_m - ab = 0$$

For kubiske tilstandsligninger (f.eks. van der Waals) gjelder generelt (se Figur A.2a og Figur A.4):

- Trykket går mot uendelig når molvolumet V_m nærmer seg verdien b på grunn av de frastøtende kreftene representert ved det første leddet i (A.9). De tiltrekkende kreftene fra det andre leddet i (A.9) reduserer trykket, og det er mulig å få negative trykk. Dette er vist i Figur A.4 som fremstiller isotermer for etan beregnet med en kubisk tilstandsligning. Som nevnt over er ikke negative trykk fysikalsk umulig i kondenserte faser (f.eks. væske), men slike tilstander er vanligvis ustabile (og det er de da også for etan).
- I tofaseområdet der vi har både gass og væske har ligningen 3 reelle, positive løsninger ("røtter") - det minste volumet er væskevolumet, det største er gassvolumet, mens det midtre volumet er en ufsykalsk (ustabil) løsning.
- For ren komponent i likevekt i tofaseområdet er trykket konstant og lik damptrykket $p^{\text{sat}}(T)$ (se de horisontale linjene på Figur A.2a; dette er ikke vist på Figur A.4). Damptrykket kan enkelt finnes fra isotermen ved å bruke Maxwells "likt-areal" regel for rene komponenter (se Figur A.5 og Eksempel A.7), Regelen sier at når vi trekker en horisontal linje for trykket gjennom tofaseområdet, skal arealet $-A$ under linjen (i væskeområdet) være like stort som arealet A over linjen (i dampområdet).
- I det kritiske punkt (p_c, T_c, V_c) er det ikke noen forskjell på gass og væske og de tre løsningene faller sammen, dvs. isotermen $T = T_c$ har et vendepunkt (se Figuren A.2a og A.4) og vi har

$$\frac{dp}{dV} = 0; \quad \frac{d^2p}{dV^2} = 0$$

⁵ Johannes van der Waals fikk i 1910 Nobelprisen i fysikk for denne tilstandsligningen. Nobelprisen hans er interessant lesning og gir god innsikt i ligningen; se Nobelkomiteens hjemmeside: <http://www.nobel.se/physics/laureates/1910/>



Figur A.4: Isothermer for etan beregnet med SRK tilstandsligning (se Eksempel A.4 for data).

Fra dette og (A.9) kan vi utlede at

$$a = 0.42188 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}; \quad b = 0.125 \frac{RT_c}{p_c}$$

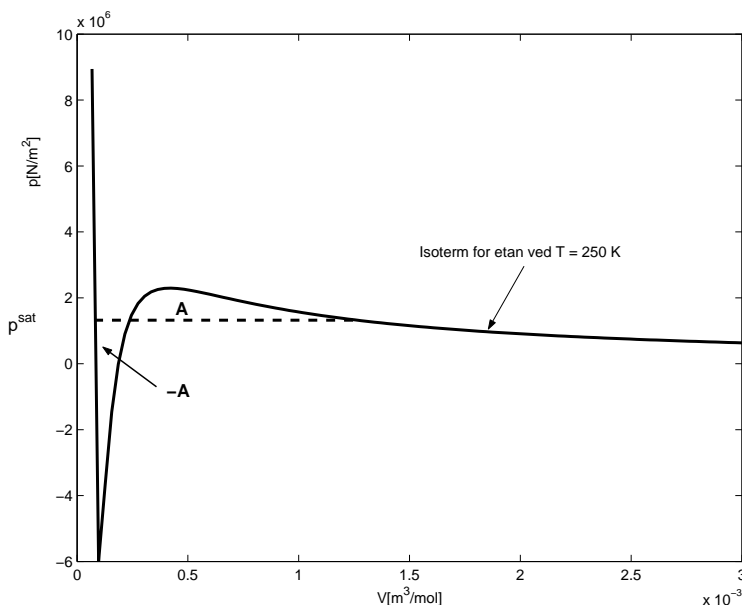
som kan brukes til å beregne a og b for rene komponenter fra data for kritisk temperatur (T_c) og kritisk trykk (p_c).

Eksempel A.3 (fortsettelse av Eksempel A.2). Vi skal bruke van der Waals tilstandsligning til til å beregne tettheten av etan ved $p = 103$ bar og $T = 333$ K (som er over det kritiske punkt). For etan har vi $p_c = 48.8$ bar og $T_c = 305.4$ K, og vi finner $a = 0.42188 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} = 0.557 \text{ Nm}^4$ og $b = 0.125 \frac{RT_c}{p_c} = 0.0650 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$. Den resulterende kubiske ligningen i V_m har løsning $V_m = 0.126 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ (se Matlab-kode under). Tettheten er da $\rho = M/V = 30.1 \cdot 10^{-3} / 0.126 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3 = 239 \text{ kg/m}^3$, som er et stykke fra den eksperimentelle verdien på 296 kg/m^3 .

```
% Matlab-kode:
b=0.0650e-3; a=0.557; p=103e5; R=8.31; T=333;
C(1)=p; C(2)=-(b*p+R*T); C(3)=a; C(4) = -a*b
roots(C)
```

Forbedrede tilstandsligninger for praktiske beregninger

I praktiske beregninger brukes mye de kubiske tilstandsligningene til Soave-Redlich-Kwong (SRK) og Peng-Robinson (PR). La oss se på SRK-ligningen som har sin opprinnelse i



Figur A.5: Maxwells “likt-areal”-regel for å finne damptrykk $p^{sat}(T)$ fra tilstandsligning

Redlich og Kwong (RK) sitt arbeid fra 1949 der de foreslo en noe modifiserte utgave av van der Waals-ligningen (A.9). **Redlich-Kwong ligningen** er:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)} \quad (\text{A.10})$$

der $a(T) = a_0/\sqrt{T}$ og a_0 er en konstant. Ved gitt p og T kan (A.10) omformes til en kubisk ligning i V_m ,

$$pV_m^3 - RTV_m^2 + (a - pb^2 - bRT)V_m - ab = 0$$

RK-ligningen (A.10) fikk snart stor utbredelse for beregninger av tettheter og termodynamiske data for reelle gasser.

I teorien kan man bruke en tilstandsligning også på væskefasen, og dersom man bruker samme tilstandsligning for begge faser kan man beregne damptrykket (for eksempel ved å bruke Maxwells “likt-areal” regel, se Figur A.5). Imidlertid viser det seg at damptrykkene beregnet fra RK-ligningen ikke er tilfredsstillende. Dette var bakgrunnen for at Giorgio Soave⁶ i 1972 publiserte en artikkel der han modifiserte temperaturavhengigheten for a og innførte en ekstra parameter slik at ligningens evne til å estimere damptrykk ble sterkt forbedret. **Soaves formel** for a er

$$a(T) = a_c \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (\text{A.11})$$

der a_c er en konstant, $T_r = T/T_c$ er redusert temperatur og m er den nye parameteren. Soave foreslo å estimere m fra korrelasjonen $m = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2$, der ω er *asentrisk faktor*. Hvis vi som over antar at de 1. og 2. deriverte av p hensyn på V er 0 i de

⁶ G. Soave, “Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state”, (*Chem.Eng.Sci.*, Vol. 27, pp. 1197-1203 (1972)).

kritiske punkt kan parameterene a_c og b uttrykkes ved kritiske data,

$$a_c = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}; \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c} \quad (\text{A.12})$$

Dette gir a og b for renkomponenter. For blandinger foreslo Soave følgende "blandingsregler":

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}); \quad b = \sum x_i b_i \quad (\text{A.13})$$

der k_{ij} er en ekstra binær interaksjonsparameter som må bestemmes eksperimentelt.

Eksempel A.4 (fortsettelse av Eksempel A.2). Vi skal bruke SRK-ligningen til til å beregne tettheten av etan ved $p = 103$ bar og $T = 333$ K. For etan har vi $p_c = 48.8$ bar, $T_c = 305.4$ K og $\omega = 0.099$, og vi finner $a_c = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} = 0.564 \text{ Nm}^4$, $b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c} = 0.0451 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ og $m = 0.637$. Dette gir $a(333\text{K}) = 0.564[1 + 0.637(1 - \sqrt{333/305.4})]^2 = 0.533 \text{ Nm}^4$. Den tilhørende kubiske ligningen (3.gradsligning) i V_m har løsning $V_m = 0.118 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ (Matlab: C(1)=p; C(2)=-R*T; C(3)=a-p*b*b-b*R*T; C(4)=-a*b; roots(C)). Tettheten er da $\rho = M/V = 30.1 \cdot 10^{-3}/0.118 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3 = 255 \text{ kg/m}^3$, som er et stykke fra den eksperimentelle verdien på 296 kg/m^3 . Isotermene for etan fremstilt i pV -diagram beregnet med SRK tilstandsligning er vist i Figur A.4.

Kommentar. SRK-ligningen primært har vært utviklet for å gi gode verdier for damp/væske-likevekt (damptrykk) og ikke for å gi nøyaktige tettheter. Det relativt store avviket i tetthet for overkritisk etan er derfor ikke overraskende. Det neste eksemplet viser at damptrykksprediksjonen for etan med SRK er meget god.

Eksempel A.5 Damptrykk av etan med SRK tilstandsligning. I Figur A.5 er vist isotermen for etan ved $T = 250$ K beregnet med SRK tilstandsligning. Fra Maxwells regel (i praksis beregnes ikke damptrykk på denne måten) finner vi at damptrykket ved denne temperaturen er $p^{\text{sat}} = 1.32 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2 = 13.2$ bar. Dette stemmer meget bra med verdien på 13.1 bar som beregnes fra damptrykkformelen gitt i Reid, Prausnitz and Poling (4th Ed., 1987).

Øving A.3 Den eksperimentelle kompressibilitetsfaktoren av mettet ammoniakk ved $T = 325$ K og $p = 21.2$ bar er oppgitt til $z = 0.81$. Sjekk dette ved å avlese fra det termodynamiske diagrammet på side 353. Sammenlign dette med verdien fra kompressibilitetsdiagrammet og fra RK-ligningen. Data: $T_c = 405.7$ K, $p_c = 111.3$ bar. (Svar. Diagram $z = 0.84$. RK $z = 0.87$.)

Eksempel A.6 3-komponent blanding. Vi betrakter en blanding av 50 mol-% metan (1), 40 mol-% etan (2) og 10 mol-% CO_2 (3). (a) Bestem SRK-parameterene a og b for blandingen ved 200 K (vi må vite temperaturen fordi a avhenger av T_r). (b) En gassbeholder på 20 l inneholder 10 mol av denne blandingen. Hva er trykket ved 200 K? (c) Beregn tettheten av gassblandingen ved 200 K og 40.5 bar.

Komponentdata:

Metan: $T_c = 190.6$ K, $p_c = 46.0$ bar, $\omega = 0.008$.

Etan: $T_c = 305.4$ K, $p_c = 48.8$ bar, $\omega = 0.099$.

CO_2 : $T_c = 304.2$ K, $p_c = 73.8$ bar, $\omega = 0.239$.

Binære interaksjonskoeffisienter:

$\text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_6$: $k_{12} = 0$; $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$: $k_{13} = 0.0973$; $\text{C}_2\text{H}_6 - \text{CO}_2$: $k_{23} = 0.1346$

Løsning. (a) Vi velger her å bruke volum i l (liter) og trykk i bar. Gasskonstanten i disse enhetene er $R = 0.0813$ l bar/K mol.

$$m_1 = 0.48508 + 1.55171 \cdot 0.0008 - 0.15613 \cdot 0.008^2 = 0.4975$$

$$m_2 = 0.6372, \quad m_3 = 0.8470$$

$$a_1 = 0.42747 \frac{0.08314^2 \cdot 190.6^2}{46} \cdot [1 + 0.4975(1 - \sqrt{200/190.6})]^2 = 2.2778 \text{ bar (l/mol)}^2$$

$$a_2 = 7.0858 \text{ bar (l/mol)}^2, \quad a_3 = 4.9560 \text{ bar (l/mol)}^2$$

$$b_1 = 0.08664 \frac{0.08314 \cdot 190.6}{46} = 0.02983 \text{ l/mol}$$

$$b_2 = 0.04502 \text{ l/mol}, \quad b_3 = 0.02969 \text{ l/mol}$$

$$b = \sum_i x_i b_i = 0.5b_1 + 0.4b_2 + 0.1b_3 = \mathbf{0.03589 \text{ l/mol}}$$

$$a(200K) = x_1^2 a_1 + x_2^2 a_2 + x_3^2 a_3 + 2[x_1 x_2 \sqrt{a_1 a_2} (1 - k_{12}) + x_1 x_3 \sqrt{a_1 a_3} (1 - k_{13})$$

$$+ x_2 x_3 \sqrt{a_2 a_3} (1 - k_{23})] = \mathbf{4.0734 \text{ bar (l/mol)}^2}$$

(b) Vi har $V_m = 20\text{l}/10\text{mol} = 2 \text{ l/mol}$ og $T = 200\text{K}$. Trykket i beholderen er da $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)} = \frac{0.0813 \cdot 200}{2 - 0.03589} - \frac{4.0734}{2 \cdot 2.03589} = 7.28 \text{ bar}$.

(c) Med gitt $p = 40 \text{ bar}$ og $T = 200\text{K}$ har vi en kubisk 3.gradsligning i V_m som har løsnung $V_m = 0.727 \text{ l/mol}$. Molvekten for blandingen er $M = 0.5 \cdot 16 + 0.4 \cdot 30 + 0.1 \cdot 44 = 24.4 \text{ g/mol}$, og tettheten er $\rho = M/V = 24.4 \cdot 10^{-3} / 0.727 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3 = 33.5 \text{ kg/m}^3$.

Kommentarer til SRK-ligningen. SRK-ligningen gir meget gode verdier av damptrykket for upolare komponenter, og den gir også meget god prediksjon av fase likevekter for blandinger av slike komponenter, for eksempel for hydrokarboner under høye trykk slik man har i oljereservoarer. Ligningen kan også brukes på blandinger med overkritiske komponenter, f.eks. nitrogen løst i tyngre hydrokarboner. Etter introduksjonen i 1973 ble derfor SRK-ligningen raskt meget populær i industrien, og revolusjonerte nesten bruken av teoretiske beregninger for design av prosesser med ikke-polare komponenter (som f.eks. hydrokarboner, luft-separasjon og mange andre). De som ønsker å se litt mer på dette kan lese min utmerkede artikkel fra 1983⁷.

En ulempe med SRK-ligningen er at den gir kritisk kompressibilitet $z_c = 0.33$ for alle rene komponenter. Dette er en noe høy verdi for de fleste komponenter; f.eks. er z_c lik 0.288 for metan, 0.259 for n-oktan, 0.290 for nitrogen, 0.271 for benzen og 0.25 for NO. Dette var bakgrunnen for at Peng og Robinson i 1976 foreslo en noe modifisert versjon av SRK-ligningen som ga $z_c = 0.307$ for rene komponenter. I dag brukes både SRK- og PR-ligningen i praktiske beregninger, men forskjellen i beregningsnøyaktighet er normalt liten (hovedforskjellen mellom de to ligningene er kanskje at SRK er mest populær i Europa, mens PR brukes mye i Nord-Amerika).

Bruk av tilstandsligning til beregning av "alt"

I utgangspunktet gir en tilstandsligning oss sammenhengen mellom trykk, temperatur og volum. Men mer generelt kan en tilstandsligning brukes til å beregne avvik fra ideell gass – både for gass og væske – og vi har allerede nevnt at den kan brukes til å beregne damptrykk og damp/væske-likevekt. Siden en ideell gass er eksakt beskrevet dersom man har data for varmekapasiteten for ideell gass, $C'_p(T)$, følger det at man med en tilstandsligning (som SRK i (A.10-A.13) eller PR) kan beregne "alt" av termodynamiske størrelser (inkludert fra ideell gass entalpi (se side 293), blandingsvarme, entropi, fugasitetskoeffisient, aktivitet, damptrykk, fasefordeling, sammensetning i gass- og væskefase, tetthet, etc.) kun med følgende opplysninger for hver komponent (utrolig, men sant!):

- Kritisk temperatur T_c
- Kritisk trykk p_c
- Asentrisk faktor ω (eller konstanten m)
- Ideell gass varmekapasitet $C'_p(T)$ (vanligvis gitt som et polynom i T)

⁷ S. Skogestad, "Experience in Norsk Hydro with cubic equations of state", *Fluid phase equilibria*, Vol. 13, pp. 179-188 (1983).

For blandinger trenger man i tillegg

- Interaksjonsparameteren k_{ij} for hver binær kombinasjon av komponent i og j i blandingen.

For de fleste upolare blandinger kan man sette $k_{ij} = 0$. Det største avviket i forhold til virkeligheten fås for væsketettheten (så der anbefales det å bruke en egen korrelasjon), mens de andre størrelsene vanligvis har god nøyaktighet.

Eksempel A.7 Utledning av Maxwells “likt-areal”-regel for en ren komponent.

Ved en gitt temperatur T er damptrykket $p^{sat}(T)$ av en væske det resulterende likevektstrykket i gassfasen (dampen). Vi har altså likevekt mellom gass (g)- og væskefase (l), og trykk og temperatur i de to fasene er likt ($p_g = p_l = p^{sat}(T)$, $T_g = T_l = T$). I tillegg må Gibbs energi i de to fasene være lik (se side 319): $G_g = G_l$. Dette gir likevektsbetingelsen

$$\Delta G = G_g - G_l = \int_{\text{væske}}^{\text{gass}} dG = \int_{\text{væske}}^{\text{gass}} V dp = 0$$

hvor den tredje likheten følger fra den fundamentale identiteten $dG = -SdT + Vdp$ (se (B.62) for ren komponent) og vi har $dT = 0$ siden vi velger å integrere langs en isoterm. Dette uttrykket må manipuleres litt for å få den ønskede betingelsen. Delvis integrasjon gir

$$\int_{\text{væske}}^{\text{gass}} V dp = pV|_{\text{væske}}^{\text{gass}} - \int_{\text{væske}}^{\text{gass}} p dV$$

Siden $p_g = p_l = p^{sat}(T)$ kan første ledd på høyre side skrives

$$pV|_{\text{væske}}^{\text{gass}} = (pV)_g - (pV)_l = p^{sat}(V_g - V_l) = \int_{\text{væske}}^{\text{gass}} p^{sat} dV$$

og likevektsbetingelsen blir

$$\Delta G = \int_{\text{væske}}^{\text{gass}} (p^{sat} - p) dV = 0$$

som med ord sier at arealet A over og under linjen p^{sat} må være likt (se Figur A.5).

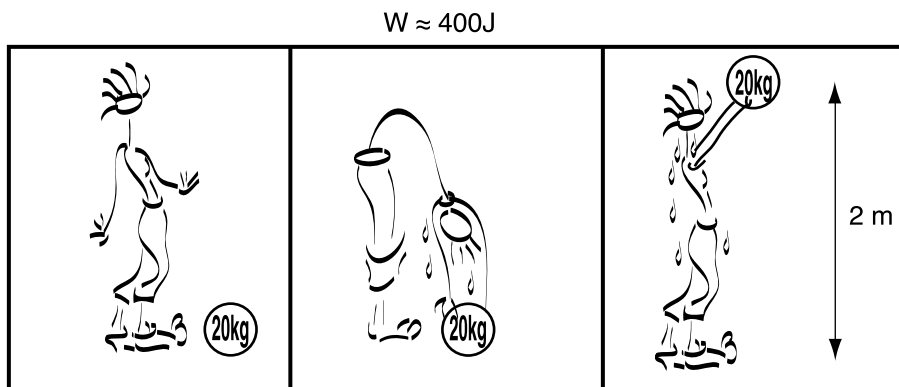
A.5 Arbeid, varme og energi

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

- **Hva er arbeid W ?** Arbeid er et mål for den “organiserte” energioverføringen når et legeme (system) flyttes under påvirkning av en kraft. Arbeid er vanligvis enkelt å observere og derved relativt enkelt å forstå. Hvis vi f.eks. løfter en stein på 20 kg opp 2 m fra bakken så må vi tilføre et arbeid (kraft \cdot vei) $W = Fl = mgl \approx 20 \text{ kg} \cdot 10 \text{ m s}^{-2} \cdot 2 \text{ m} = 400 \text{ J}$ (se Figur A.6).

Det finnes mange former for arbeid:

- **Volumendringsarbeid** $W_{\Delta V}$ (ofte kalt pV -arbeid) er arbeid til systemets volumendringer.
- **Strømningsarbeid** W_{flow} er arbeid som strømmen utfører ved sin volumforflytning.
- **Akselarbeid** W_s (*shaft work*) er mekanisk arbeid relatert til trykkendringer fra/til bevegelig maskineri som kompressor, pumpe eller turbin.
- Videre har vi **elektrokjemisk arbeid** W_{el} i et batteri eller brenselcelle



Figur A.6: Eksempel på mekanisk arbeid

- og **annet arbeid** W_{annet} , f.eks. overflatearbeid for å endre systemets overflate eller elektromagnetisk arbeid.
- **Det totale arbeidet** er

$$W = W_{\text{flow}} + \underbrace{W_{\Delta V} + W_s + W_{el} + W_{\text{annet}}}_{W_n} \quad (\text{A.14})$$

der W_n betegner “nyttig” eller *non-flow* arbeid. Vi vil vanligvis se på tilfeller der vi kun har de tre første leddene, dvs.

$$W = W_{\text{flow}} + \underbrace{W_{\Delta V} + W_s}_{W_n}$$

- **Hva er energi E ?** Den klassiske definisjonen av energi er “evne til å utføre arbeid”. Men denne definisjonen stammer fra tiden før man forsto sammenhengen mellom varme og arbeid, og er egentlig en meget dårlig definisjon. For eksempel, er energi som foreligger i form av termisk energi ved omgivelsestemperaturen tapt som kilde til arbeid (se termodynamikkens 2. lov). Man burde heller si at energi er “evne til å utføre arbeid eller avgi varme”, og at energi er en konserverv størrelse (se side 28).

En del energiformer som inngår i energien E er

- **Kinetisk energi** E_K : makroskopisk bevegelse der masse­mid­del­punktet beveger seg. (Eksempel: Hastigheten av en gass i et rør)
- **Rotasjonsenergi** E_R : makroskopisk bevegelse der masse­mid­del­punktet 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 (den termodynamiske) energien i et system (når vi ser bort fra energi relatert til magnetiske, elektriske og andre felt). Indre energi inkluderer molekylenes kinetiske, rotasjons-, elektriske, potensielle og kjemiske energi og er den viktigste energiformen for våre systemer. Noen ganger er det hensiktsmessig å se på indre energi som summen av *termisk energi* (mikroskopisk kinetisk energi fra molekylenes uordnede bevegelse), *kjemisk bindingsenergi* og *latent energi* (den siste frigjøres ved fase­overgang).

— **Den totale energien** for systemet er summen av alle disse energiformene

$$E = U + E_K + E_R + E_P + E_E + E_S + E_{\text{annet}} \quad (\text{A.15})$$

- **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 arbeid. Forskjellen mellom de to er:

Arbeid - organisert energioverføring mellom omgivelser og system

Varme - kaotisk (termisk) energioverføring mellom omgivelser og system.

Merk at varme ikke er inkludert i systemets energi E , fordi varme har med energioverføring mellom systemer. Riktignok hender det at man i dagligtale snakker om “varme” i betydningen “termisk energi” (dvs. molekylene 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, arbeid og varme?** Termodynamikkens 1. lov (*energibalansen*) sier at energien er en konserverert størrelse. Mer presist er for et **lukket system** endringen (økningen) i systemets energi lik summen av tilført arbeid og tilført varme

$$\Delta E = Q + W \quad (\text{A.16})$$

Her er $\Delta E = E_f - E_0$ der E_0 er energien i initialtilstanden (ved tidspunkt t_0), og E_f er energien i slutt-tilstanden (ved tidspunkt t_f) (f står for *final*).

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

$$\Delta U = Q + W \quad (\text{A.17})$$

For et *isolert* system er det ingen utveksling av varme eller arbeid med omgivelsene, dvs. $Q = 0$ og $W = 0$, og vi får

$$\text{Isolert system : } \Delta U = 0 \quad (\text{A.18})$$

Generaliseringen av energibalansen til åpne systemer er diskutert i Kapittel 4.1 (side 77).

A.6 Arbeid for volumendring for lukket system

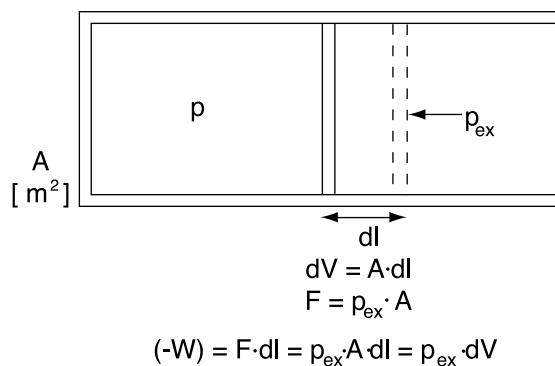
Anta at systemet har trykk p og omgivelsene har trykk p_{ex} (*external*). Vi skal beregne “trykkvolum” arbeidet $W = W_{\Delta V}$ når systemet ekspanderer (volumet øker).

Vi antar at ekspansjonen skjer i en sylinder med et bevegelig stempel (*piston*) med areal A [m²]; se Figur A.7. For en liten (differensiell) ekspansjon der stemplet flytter seg lengden dl [m] er volumendringen $dV = Adl$. Fra fysikken vet vi at arbeidet som systemet utfører på omgivelsene når stemplet dyttes ut er kraft \cdot vei, der kraften er $p_{\text{ex}}A$ [N], dvs. utført arbeid er

$$(-dW_{\Delta V}) = p_{\text{ex}}Adl = p_{\text{ex}}dV \quad (\text{A.19})$$

Merk her at:

1. Det negative fortegnet skyldes konvensjonen om at W er *tilført* arbeid. Ved vår ekspansjon utføres det et arbeid, dvs. vi har at det tilførte arbeidet er negativt.
2. Det er *alltid* er omgivelsenes trykk p_{ex} som inngår ved beregning av arbeid for volumendringer. Dette skyldes at arbeid er en energiutveksling med omgivelsene (spesialtilfellet $p = p_{\text{ex}}$ forutsetter at volumendringen skjer reversibelt).



Figur A.7: Arbeid ved flytting av stempel

Det totale utførte arbeidet for hele ekspansjonen fra initialtilstand til slutttilstand fås ved integrasjon,

$$\boxed{(-W_{\Delta V}) = \int_{V_0}^{V_f} p_{\text{ex}} dV} \quad (\text{A.20})$$

der V_0 er volumet i initialtilstanden og V_f er volumet i slutttilstanden (*final*).

For en *reversibel prosess* har vi hele tiden balanse mellom kreftene slik at $p = p_{\text{ex}}$, dvs. det reversible arbeidet for volumendringer er

$$\boxed{W_{\Delta V}^{\text{rev}} = - \int_{V_0}^{V_f} p dV} \quad (\text{A.21})$$

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 $p > p_{\text{ex}}$. Det utførte arbeidet på omgivelsene er da $p_{\text{ex}} \Delta V$, mens det arbeidet som vi tar ut fra systemet (og som hadde vært utført på omgivelsene ved en reversibel prosess) er $p \Delta V$. Følgende spørsmål synes betimelig

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

Svaret er at det ved friksjon omdannes til varme. Denne varmen vil, avhengig av hvordan prosessen foregår, tilføres systemet (som økning i indre energi) og/eller omgivelsene (som varme Q).

Reversibelt arbeid for ideell gass.

For en ideell gass blir det reversible volumendringsarbeidet

$$W_{\Delta V}^{\text{rev}} = - \int_{V_0}^{V_f} p dV = - \int_{V_0}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV \quad (\text{A.22})$$

Men arbeid er ikke en tilstandsfunksjon, så for å beregne integralet må vi spesifisere prosessen ("veien") i mer detalj. For det enkle tilfellet med **konstant temperatur** T_0 (isoterm prosess) får vi

$$W_{\Delta V}^{\text{rev}} = -nRT_0 \int_{V_0}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT_0 \ln \frac{V_0}{V_f} = nRT_0 \ln \frac{p_f}{p_0} \quad (\text{A.23})$$

hvor $V_0/V_f = p_f/p_0$ siden $pV = \text{konstant}$ for en isoterm prosess.

A.7 Indre energi

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. For en ideell gass med konstant sammensetning er U kun en funksjon av temperaturen T . I et *lukket system* er endringen i U lik summen av tilført varme og arbeid,

$$\boxed{dU = \delta Q + \delta W} \quad (\text{A.24})$$

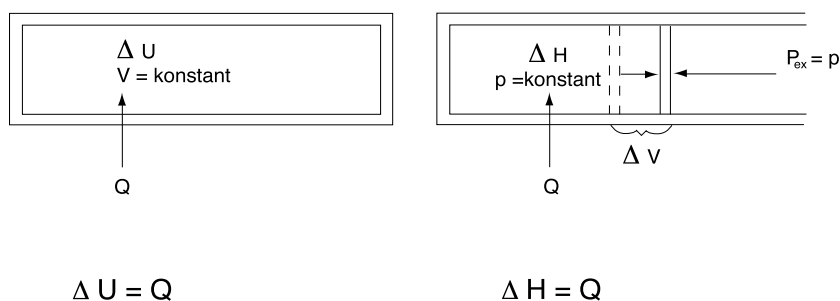
Den siste ligningen er den differensielle formen av termodynamikkens 1. lov $\Delta U = Q + W$, og hvis du kikker nøye etter ser du at vi bruker “vanlig” differensial for U (dU) og en “krøll” differensial for Q og W (δQ og δW). Dette er en standard måte å vise at U er en tilstandsfunksjon, mens Q og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

Merk at ovenstående utsagn om at indre energi er en tilstandsfunksjon ikke er bevist, dvs. det må betraktes som et *postulat*⁸. 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 arbeid slik at $W = 0$. Energifalansen (termodynamikkens 1. lov) gir at

$$\Delta U = Q \quad (\text{lukket system med konstant volum}) \quad (\text{A.25})$$

dvs. for et lukket system med konstant volum er endringen i indre energi lik tilført varme (se Figur A.8a). Dette gir en praktisk måte for å måle sammenhengen mellom indre energi og temperatur: Vi måler temperaturen som funksjon av tilført varme i en beholder med konstant volum (*bombekalimetri*).



Figur A.8: Tilført varme til et lukket system er lik (a) endring i indre energi når volumet er konstant, (b) endring i entalpi når trykket er konstant

⁸ 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.

A.8 Entalpi

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

$$H = U + pV \quad [\text{J}] \quad (\text{A.26})$$

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

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

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

$$H_m = U_m + pV_m \quad [\text{J/mol}] \quad (\text{A.27})$$

hvor V_m er molvolumet [m^3/mol]. For en *ideell gass* er $pV_m = RT$ og vi har at

$$H_m = U_m + RT \quad \text{J/mol} \quad (\text{A.28})$$

Siden indre energi kun er en funksjon av temperatur for ideell gass, har vi da at entalpi kun er en funksjon av temperatur for ideell gass (ved konstant sammensetning).

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

Konstant trykk. 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 arbeid (dvs. $p_{\text{ex}} = p = \text{konstant}$). Vi får da at $W_{\Delta V}^{\text{rev}} = -\int_{V_0}^{V_f} p dV = -p(V_f - V_0) = -p\Delta V$ og energibalansen blir

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

Men fra definisjonen av entalpi gjelder ved konstant trykk

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

Energi balansen kan derfor i dette tilfellet skrives

$$\Delta H = Q^{\text{rev}} \quad (\text{lukket system med konstant trykk}) \quad (\text{A.29})$$

der superskript ^{rev} angir at pV -arbeidet er reversibelt. Vi konkluderer derfor med at for et lukket system med konstant trykk og reversibelt trykk-volum arbeid er endringen i systemets entalpi lik tilført varme (se Figur A.8b).

Kommentar. En uheldig følge av (A.29) er at mange tror at bruken av entalpi er begrenset til prosesser med konstant trykk. Men dette er helt feil når vi betrakter åpne systemer med inn- og utstrømmer. Her representerer entalpi summen av strømmens indre energi og medfølgende strømningsarbeid, og trykket kan gjerne variere (se side 81).

Øving A.4 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).

A.9 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] lik varmemengden (Q) som må tilføres for å øke et lukket systems temperatur med 1 K ved *konstant volum*. De matematiske definisjonene er

$$C_p \triangleq \left(\frac{\partial Q^{\text{rev}}}{\partial T} \right)_p; \quad C_V \triangleq \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \quad [\text{J/K}] \quad (\text{lukket system}) \quad (\text{A.30})$$

hvor oppvarmingen skjer i et lukket system og det ikke er noe akselarbeid ($W_s = 0$). Men som vist i (A.29) 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 (A.25) at den tilførte varmen er lik endringen i indre energi, $dQ = dU$. Dette leder til følgende ekvivalente definisjoner av varmekapasitetene (og det er disse som er mest nyttige for oss):

$$C_p \triangleq \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p; \quad C_V \triangleq \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad [\text{J/K}] \quad (\text{A.31})$$

som igjen leder til at C_p og C_V er tilstandsfunksjoner siden H og U er tilstandsfunksjoner. For faste stoffer og væsker er V_m vanligvis liten og man kan sette $C_p \approx C_V$.

Ideell gass. For ideell gass kan det vises at indre energi U kun er en funksjon av temperaturen (dvs. uavhengig av volum og trykk ved konstant temperatur), 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 at for ideelle gasser er: (1) H kun en funksjon av temperaturen, og (2) differansen mellom $C_{p,m}$ og $C_{V,m}$ (ved en gitt temperatur) lik gasskonstanten R .

A.10 Adiabatisk reversibel ekspansjon av ideell gass

Vi betrakter som vist i Figur A.9 en adiabatisk ($Q = 0$) reversibel ekspansjon av en ideell gass i et lukket system fra et starttrykk p_0 til et sluttrykk p_f . Vi antar at varmekapasiteten C_p er konstant, dvs. at forholdet

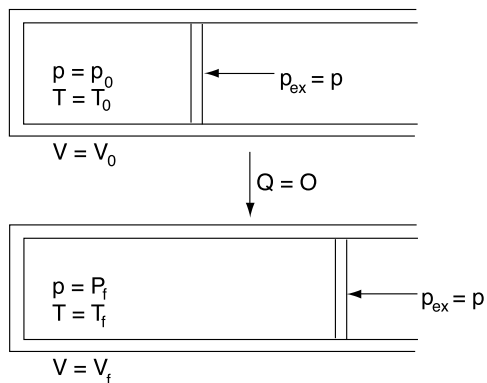
$$\gamma \triangleq \frac{C_p}{C_V} \quad (\text{A.32})$$

er konstant. Vi har da følgende sammenheng mellom p og V ,

$$pV^\gamma = \text{konstant} \quad (\text{A.33})$$

eller ekvivalent følgende sammenheng mellom p og T ,

$$\boxed{\frac{T_f}{T_0} = \left(\frac{p_f}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{p_f}{p_0} \right)^{\frac{R}{C_p}}} \quad (\text{A.34})$$



Figur A.9: Adiabatisk reversibel ekspansjon

der C_p [J/K mol] er den molare varmekapasiteten. I tillegg gjelder naturligvis ideell gasslov, dvs. $\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_f V_f}{T_f} = nR$.

Bevis. Termodynamikkens 1. lov (A.17) for et lukket system gir for en adiabatisk prosess ($Q = 0$) med reversibelt pV -arbeid

$$\Delta U = W^{\text{rev}} = - \int_{V_0}^{V_f} p dV$$

dvs. for en liten endring i volumet gjelder

$$dU = -p dV \quad (\text{A.35})$$

La oss her se på 1 mol gass ($n = 1$ mol). For en ideell gass er $p = RT/V$ og U er kun en funksjon av temperaturen, dvs. $dU = C_V dT$. (A.35) 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 0 til f

$$\ln \frac{T_f}{T_0} = - \frac{R}{C_V} \ln \frac{V_f}{V_0} \Rightarrow \frac{T_f}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V_f} \right)^{R/C_V}$$

Her er for ideell gass

$$\frac{V_0}{V_f} = \frac{T_0 p_f}{T_f p_0}$$

og vi får

$$\frac{T_f}{T_0} = \left(\frac{p_f}{p_0} \right)^{\frac{R/C_V}{1+R/C_V}} = \left(\frac{p_f}{p_0} \right)^{\frac{R}{C_V+R}} = \left(\frac{p_f}{p_0} \right)^{\frac{R}{C_p}}$$

Merk her at

$$\frac{R}{C_p} = \frac{\gamma - 1}{\gamma}$$

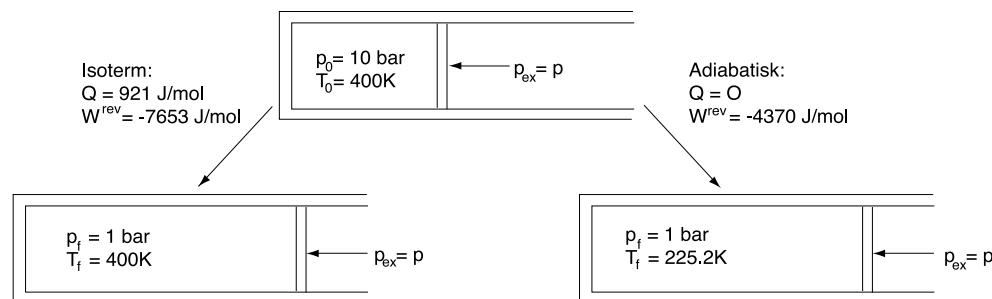
og vi har utledet (A.34) og derved også (A.33). \square

- **Viktig kommentar.** Vi har over utledet sammenhenger mellom p , V og T for en adiabatisk reversibel prosess i et **lukket system**. Men for denne prosessen har vi at $Q^{\text{rev}} = 0$, og fra definisjonen i (B.1) har vi da at $\Delta S = Q^{\text{rev}}/T = 0$, dvs. **entropien er konstant**. Siden entropi er en tilstandsfunksjon (noe som ikke er opplagt, men det kan vises) betyr dette at sammenhengene over, f.eks. (A.34) og (A.33), gjelder for *enhver isentropisk prosess* (inklusive adiabatiske, reversible prosesser som foregår i **åpne systemer**).

La oss til slutt beregne pV -arbeidet W^{rev} for denne prosessen i et *lukket system*. Fra energibalansen for et lukket system med $Q = 0$ har vi at $W = \Delta U$, og vi får med C_V konstant at

$$W^{\text{rev}} = \Delta U = C_V(T_f - T_0) = C_V T_0 \left(\left(\frac{p_f}{p_0} \right)^{R/C_p} - 1 \right) \quad (\text{A.36})$$

Eksempel A.8 Ekspansjon i lukket system. Vi har $n = 1$ mol ideell gass ved $T_0 = 400$ K og $p_0 = 10$ bar som skal ekspanderes reversibelt til $p_f = 1$ bar i et lukket system. Beregn utført arbeid og tilført varme for (a) en isoterm prosess og (b) en adiabatisk prosess (se Figur A.10). Data: $C_{V,m} = 25$ J/mol K kan antas konstant.



Figur A.10: Reversibel ekspansjon i lukket system: (a) Isoterm. (b) Adiabatisk

(a) Ved den reversible **isoterme** prosessen er $T_f = T_0 = 400$ K. Fra (A.23) er det utførte arbeidet

$$(-W^{\text{rev}}) = -RT_0 \ln \frac{p_f}{p_0} = 8.31 \cdot 400 \cdot \ln 10 = 7653 \text{ J/mol}$$

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

$$Q = (-W) = 7653 \text{ J/mol}$$

(b) Ved den reversible **adiabatiske** prosessen er $Q = 0$ og slutt-temperaturen fra (A.34) lik

$$T_f = T_0 \left(\frac{p_f}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 400 \cdot \left(\frac{1}{10} \right)^{0.249} = 225.2 \text{ K}$$

Arbeidet som tas ut under ekspansjonen er fra (A.36) lik

$$(-W^{\text{rev}}) = C_V T_0 \left(1 - \frac{T_f}{T_0} \right) = 25 \cdot 400 \left(1 - \frac{225.2}{400} \right) = 4370 \text{ J/mol}$$

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

Vi konkluderer derfor med at det er *gunstig med tilførsel av varme* (isoterm prosess) ved ekspansjonsprosesser der vi ønsker å ta ut mest mulig arbeid. Omvendt er det *gunstig med kjøling ved kompresjon* for å redusere det tilførte kompresjonsarbeidet (NB. Dette gjelder også for kontinuerlige prosesser).

Eksempel A.9 Høydens temperaturvariasjon. I eksempel A.1 (side 269) utledet vi barometerformelen for lufttrykkets avhengighet av høyden over havet. Bruk denne til å beregne temperaturendringen når vi har en "labil" luftmasse der luftlagene stadig bytter plass.

Dette skjer ved en reversibel adiabatisk ekspansjon slik at sammenhengen mellom trykk og temperatur følger (A.34). Hvor mye synker temperaturen pr. 100 m?

Løsning. Barometerformelen er

$$\frac{p}{p_0} = \exp\left(-\frac{Mg}{RT_0}h\right)$$

Denne ble utledet under antagelsen om konstant temperatur T_0 , og det virker litt rart at vi nå skal bruke den til å beregne temperaturvariasjonen, men det vil holde dersom høydeforskjellen (og derved trykk- og temperaturrendringen) er tilstrekkelig liten. Fra (A.34) har vi for en reversibel adiabatisk ekspansjon

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

som innsatt gir

$$\frac{T}{T_0} = \exp\left(-\frac{Mg}{RT_0}h\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \exp\left(-\frac{Mg}{RT_0}\frac{\gamma-1}{\gamma}h\right)$$

Med $h = 100$ m og $T_0 = 273.0$ K får vi

$$T = T_0 \cdot \exp\left(-\frac{Mg}{RT_0}\frac{\gamma-1}{\gamma}h\right) = 273 \cdot \exp\left(-\frac{29 \cdot 10^{-3} \cdot 9.81}{8.31 \cdot 273} \frac{1.4-1}{1.4} 100\right) = 272.0K$$

dvs. temperaturfallet for en labil luftmasse er ca. 1.0 K pr. 100 m.

Kommentar: Dette er den største temperaturvariasjonen vi kan forvente. Hvis temperaturfallet overstiger denne verdien vil luftens tetthet øke med høyden og vi får en ustabil situasjon med inversjon der den kalde luften i høyden bytter plass med den varme luften lenger ned. Vanligvis er temperaturvariasjonen mindre, typisk ca. 0.6 K pr. 100 m, og vi har en stabil situasjon der luftlagene ligger i ro.

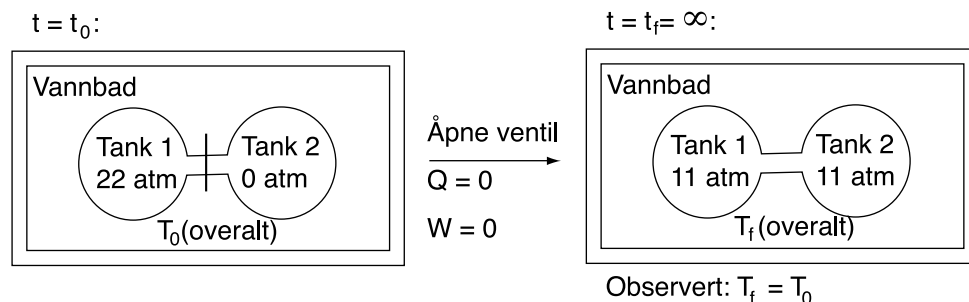
A.11 Trykkuavhengighet av indre energi og entalpi for ideell gass: Joules eksperiment

Ideell gass. For en ideell gass med konstant sammensetning er som nevnt indre energi og entalpi kun en funksjon av temperaturen, dvs. uavhengig av trykket. Vi skal nå beskrive et forsøk som historisk ble brukt for å bevise dette. Eksemplet er mest tenkt som en tankevekker for de som er litt ekstra interesserte.

Eksempel A.10 Joules eksperiment. Joule plasserte to metallbeholdere i et vannbad som vist i Figur A.11. Den ene beholderen (tank 1) var fylt med gass (luft) ved $p_0 = 22$ 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 temperaturrendring i vannbadet etter forsøket.

Dersom forsøket ble nøyaktig utført kan vi 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 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 $U_f - U_0 = Q + W$ finner vi da at gassens indre energi er uendret

$$U_f = U_0$$



Figur A.11: Joules eksperiment

og siden temperaturen på tross av trykkendringer var uendret ($T_f = T_0$) 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.

Dette viser at indre energi er uavhengig av trykket for en ideell gass (strengt tatt gjelder antagelsen om ideell gass kun ved lave trykk, men Joules målinger var for unøyaktige til å oppfange den lille temperaturendringen han reelt skulle ha observert). Det samme gjelder for entalpi siden $H = U + pV = U + nRT$ for ideell gass; så hvis U er uavhengig av p så er H uavhengig av p .

Eksempel A.11 Joules eksperiment (fortsettes): Hva skjer før temperaturlikevekt innstilles? Vi tar her med en liten godbit for de som litt mer spesielt interesserte. 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 (A.34) og eksempel C.1 på side 327 (senere vil temperaturen stige igjen til T_0 pga. varmeoverføring gjennom veggen). På den annen side vil temperaturen i tank 2 umiddelbart etter åpningen av ventilen stige til γT_0 , se (4.22), 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 første del 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 $U_f - U_0 = 0$ 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 begynner som

nevnt på $\gamma T_0 = 420 \text{ K}$, men den faller så pga. temperaturfallet i tank 1. Fra massebalansen og ideell gasslov har vi ved ethvert tidspunkt at

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

Ved slutten av første del av forsøket er $p_1 = p_2 = p_0/2$ som 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 $T_2 = 384.1 \text{ K}$ ved slutten av første del av forsøket. 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. (Etter hvert vil varmeoverføringen bidra til at vi får temperaturlikevekt med 300 K overalt. Dette vil ledsages av at enda mer masse går over til tank 2 slik at vi til slutt har $n_1/n_2 = 1$.)

A.12 Beregning av entalpi

Vi ser her på entalpiens avhengighet av temperatur, trykk, og sammensetning $H(T, p, n_i)$. Vi begynner med avhengigheten av sammensetning.

A.12.1 Sammensetningsavhengighet

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

$$H = nH_m = \sum_i n_i H_{m,i}^* = n \sum_i x_i H_{m,i}^* \quad [J] \quad (\text{A.37})$$

Her er 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), n_i [mol] er mengden av komponent i i blandingen, og $x_i = n_i/n$ er molfraksjonen [mol i /mol]. Tilsvarende gjelder om man regner alt på vektbasis.

For ikke-ideelle blandinger må man ta med bidrag fra blandingsvarme (se side 295).

A.12.2 Temperaturavhengighet

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

$$\boxed{H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT} \quad (\text{A.38})$$

Polynomform. For mer nøyaktige numeriske beregninger brukes ofte empiriske korrelasjoner for $C_p(T)$ som funksjon av temperaturen, f.eks. på polynomform

$$C_p(T) = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad [J/mol \text{ K}] \quad (\text{A.39})$$

Integrasjon gir

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

$$A(T_2 - T_1) + \frac{B}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{C}{3}(T_2^3 - T_1^3) + \frac{D}{4}(T_2^4 - T_1^4) \quad (\text{A.40})$$

Midlere varmekapasitet. Det kan være hensiktsmessig å definere en midlere \bar{C}_p over et visst temperaturintervall, f.eks. fra T_1 til T_2 ,

$$\bar{C}_p \triangleq \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT}{T_2 - T_1} \quad (\text{A.41})$$

og vi har at

$$H(T_2) = H(T_1) + \bar{C}_p(T_2 - T_1) \quad (\text{A.42})$$

Konstant varmekapasitet. For tilfellet der C_p kan antas uavhengig av temperatur har vi $\bar{C}_p = C_p$, og

$$H(T_2) = H(T_1) + C_p(T_2 - T_1) \quad (\text{A.43})$$

Lineær varmekapasitet. For tilfellet der varmekapasiteten kan tilnærmes med en lineær temperaturfunksjon, dvs. $C_p(T) = A + BT$, er den midlere varmekapasiteten lik den aritmetiske middelverdien,

$$\bar{C}_p = \frac{C_p(T_1) + C_p(T_2)}{2} \quad (\text{A.44})$$

Bevis: $C_p(T) = A + BT$ innsatt i (A.38) gir $H(T_2) - H(T_1) = A(T_2 - T_1) + \frac{B}{2}(T_2^2 - T_1^2)$. Men her er $(T_2^2 - T_1^2) = (T_2 - T_1)(T_2 + T_1)$ og vi får $H(T_2) - H(T_1) = \frac{(A+BT_1)+(A+BT_2)}{2}(T_2 - T_1) = \frac{C_p(T_1)+C_p(T_2)}{2}(T_2 - T_1)$. \square

Eksempel A.12 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

$$c_p(T) = 862 + 0.43T \quad [\text{J/kg K}]$$

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

$$Q = H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}} = m \int_{T_{\text{inn}}}^{T_{\text{ut}}} c_p(T) dT = m \bar{c}_p (T_{\text{ut}} - T_{\text{inn}})$$

Siden varmekapasiteten er lineær i temperatur kan vi bruke middelverdien

$$\bar{c}_p = 862 + 0.43 \frac{290 + 620}{2} = 1058 \text{ J/K kg}$$

og vi får

$$Q = 2 \text{ kg/s} \cdot 1058 \text{ J/K kg} \cdot (620 \text{ K} - 290 \text{ K}) = 698 \text{ kJ/s}$$

Blandinger. Merk at C_p (og A, B, C, D) gitt over gjelder for hele blandingen. For en ideell blanding gjelder (her på molbasis) er

$$C_p = \sum_i x_i C_{p,i}^* \quad [\text{J/mol K}] \quad (\text{A.45})$$

der x_i er molfraksjonen og $C_{p,i}^*$ [J/mol K] er varmekapasiteten for ren komponent i . Data for rene komponenter, f.eks. på formen

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

finnes i litteraturen (en god kilde er R.C. Reid, J.M. Prausnitz & B.E. Poling, *The properties of gases and liquid*, 4th Ed., Mc-Graw-Hill, 1987). I stedet for å beregne $C_{p,i}^*(T)$ for hver

komponent og så midle med (A.45), er det ofte mer hensiktsmessig å midle koeffisientene først

$$A = \sum_i x_i A_i, \quad B = \sum_i x_i B_i, \quad C = \sum_i x_i C_i, \quad D = \sum_i x_i D_i \quad (\text{A.46})$$

og så beregne $C_p(T)$ for blandingen med (A.39).

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

A.12.3 Trykkavhengighet

Ideell gass. For ideell gass er entalpien uavhengig av trykket, se side 290, og vi har

$$H'(T_1) = H'(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} C'_{p,m}(T) dT$$

der C'_p angir ideell gass varmekapasitet som er uavhengig av trykket.

For **reelle gasser** (og til en viss grad også for væsker og faste stoffer) er entalpien en funksjon av trykket. For gasser tar man nesten alltid utgangspunkt i ideell gass som referansetilstand (denne er angitt med ' i det følgende). Siden alle reelle gasser kan beskrives som ideell gass når $p \rightarrow 0$ får vi

$$H(T_1, p_1) = H'(T_1) + \underbrace{\int_0^{p_1} \mu_T(T_1, p) dp}_{=0 \text{ for ideell gass}} \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right] \quad (\text{A.47})$$

der

$$\mu_T \triangleq \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \quad [\text{J/mol bar}] \quad (\text{A.48})$$

kalles den isoterme Joule-Thompson-koeffisienten. Fra termodynamiske identiteter kan det vises at ⁹

$$\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (\text{A.49})$$

der $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ kan bestemmes fra en tilstandsligning, f.eks. SRK-ligningen. For ideelle gasser er det da lett å vise at $\mu_T = 0$, og μ_T er også liten for de fleste væsker og faste stoffer fordi volumet er relativt mindre for kondenserte faser. Det kan også vises at ¹⁰

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

hvor $\mu = (\partial T / \partial p)_H$ [K/bar] er **Joule-Thompson koeffisienten**.

⁹ Fra det eksakte differensialet for entalpi, $dH = TdS + Vdp$, se (B.64), utledes $(\partial H / \partial p)_T = V + T(\partial S / \partial p)_T$ der fra Maxwell-relasjonen $(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$.

¹⁰ 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

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

I praksis bruker man ikke μ_T til å beregne trykkavhengigheten av entalpien. Ved håndberegninger for rene komponenter brukes i stedet termodynamiske diagrammer (som vist for metan, ammoniakk og vann i vedlegg) til å avlese $H(T, p)$. For andre tilfeller beregnes som nevnt integralet av μ_T i (A.47) numerisk fra en tilstandsligning.

A.13 Termokjemi

Termokjemi er evaluering av entalpiendringen for standard delprosesser som fordampning, blanding og reaksjon. Det er meget viktig å merke seg at entalpi er en tilstandsvariabel slik at entalpiendringen kan evalueres ved å betrakte en tenkt prosess mellom de gitte tilstander og legge sammen entalpidragene for de ulike delprosessene. Typiske delprosesser kan være:

1. **Endring i temperatur ved konstant trykk (samme fase)**, $\Delta_T H = H(T_2, p_0) - H(T_1, p_0) = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$
2. **Endring i trykk ved konstant temperatur (samme fase)**, $\Delta_p H = H(T_0, p_2) - H(T_0, p_1)$ ($= 0$ for ideell gass)
3. **Endring i fase (transition) ved konstant temperatur**, $\Delta_{trs} H$, f.eks.

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

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

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

Merk her at siden entalpi er en tilstandsfunksjon er

$$\Delta_{\text{sub}} H = \Delta_{\text{vap}} H + \Delta_{\text{fus}} H$$

4. **Blanding av to eller flere stoffer ved konstant temperatur og trykk**, $\Delta_{\text{mix}} H$ ($= 0$ for ideell gass)
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 (side 298), er et spesialtilfelle av at entalpi er en tilstandsfunksjon anvendt på kjemiske reaksjoner.

A.13.1 Fordampningsvarme

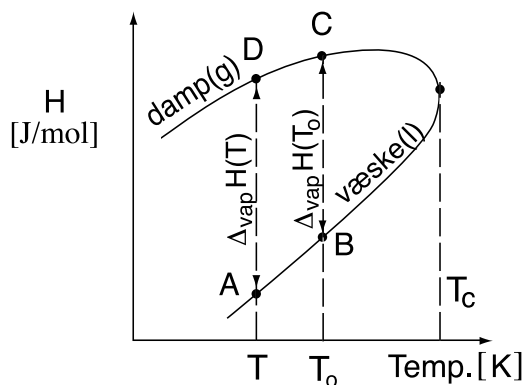
Fordampningsvarmen $\Delta_{\text{vap}} H(T)$ er entalpien som trenges for å overføre masse fra væske til gass ved en gitt temperatur T .

$$\Delta_{\text{vap}} H(T) = H(g, T) - H(l, T) \quad (\text{A.50})$$

Trykket er lik metningstrykket. Fordampningsvarmen er en funksjon av temperaturen og avtar mot 0 når vi nærmer oss det kritiske punkt. Vi skal illustrere dette ved å se på et eksempel. Vær sikker på at du forstår dette!

Eksempel A.13 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 Figur A.12). Entalpi er en tilstandsfunksjon og vi kan derfor finne denne som summen av følgende tre delprosesser ("metode 2"):*



Figur A.12: Fordampningsvarmen er en funksjon av temperaturen

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 A.5 Fordampningsvarme for vann. Gitt for vann: $C_p(l) = 75.4$ J/mol K og $C_p(g) = 33.6$ J/mol K og ved 100°C og 1 atm er $\Delta_{\text{vap}} H = 40.6$ kJ/mol. (a) Bruk resultatet fra eksempel A.13 til å beregne fordampningsentalpien for vann ved 25°C under antagelse av konstante varmekapasiteter.

(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

Svar. (a) 43.7 kJ/mol som stemmer bra med den korrekte verdien på 44.0 kJ/mol. (b) 1344 K (så det er åpenbart at antagelsen om konstante varmekapasiteter og neglisjering av trykkeffekter stemmer dårlig nær det kritiske punkt).

For blandinger er ikke begrepet fordampningsvarme veldefinert og bør unngås. Dette har sammenheng med at for blandinger er sammensetningen av væskefasen ulik sammensetningen av dampfasen.

A.13.2 Blandingsvarme

La oss betrakte blanding av to eller flere føde(inn)strømmer med samme temperatur T . Entalpien er konstant ved blandeprosessen, men blandingsens temperatur T_{mix} vil generelt være ulik T . Blandingsvarmen $\Delta_{\text{mix}} H$ (løsningsvarmen, blandingsentalpien) er definert som varmen om må tilføres for å holde konstant temperatur T . Vanligvis oppgis blandingsvarmen pr. mol og i forhold til de rene komponenter, dvs. vi definerer blandingsvarmen som (ved

gitt temperatur T og gitt trykk p)

$$\Delta_{\text{mix}}H(T) = H_m(T) - \sum_i x_i H_{m,i}^*(T) \quad [\text{J/mol}] \quad (\text{A.51})$$

der H_m [J/mol] er den molare entalpien av blandingen, $H_{m,i}^*$ [J/mol] er den molare entalpien av ren komponent i , og x_i er molfraksjonen av komponent i i blandingen.

Eksempel A.14 Salpetersyre. Beregn blandingsvarmen [kJ/kg løsning] når 40 vekt% salpetersyre lages fra de rene komponenter (HNO_3 og H_2O). Data: se side 351.

Løsning. Vi blander 0.4 kg HNO_3 med 0.6 kg vann for å lage 1 kg 40% salpetersyre. Med molvekter 63 g/mol og 18 g/mol tilsvarer dette $400/63 = 6.35$ mol HNO_3 og $600/18 = 33.33$ mol H_2O . Antall mol H_2O pr. mol HNO_3 (ufortynnet syre) er da $n = 33.33/6.35 = 5.25$. Fra formelen på side 351 har vi da at blandingsvarmen er $\frac{(-37.5) \cdot 5.25}{5.25 + 1.74} = -28.2$ kJ/mol HNO_3 , dvs.

$$\Delta_{\text{mix}}H = -28.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol HNO}_3} \cdot 6.35 \frac{\text{mol HNO}_3}{\text{kg løsning}} = -179 \frac{\text{kJ}}{\text{kg løsning}}$$

A.13.3 Reaksjonsvarme

Vi lar en (inn)strøm med temperatur T reagere fullstendig ved konstant trykk p . Reaksjonsvarmen (reaksjonsentalpien) $\Delta_r H(T, p)$ er definert som varmen som må tilføres for å holde konstant reaksjonstemperatur T , når reaktanter og produkter antas å være i sin standard form. For en endoterm reaksjon er reaksjonsvarmen positiv, dvs. vi må tilføre varme for å holde temperaturen konstant. For en eksoterm reaksjon er reaksjonsvarmen negativ, dvs. vi må fjerne varme (kjøle) for å holde temperaturen konstant.

Reaksjonsvarmen oppgis vanligvis pr. mol reagert ifølge den gitte reaksjonsligning $0 = \sum_i \nu_i A_i$ der ν_i er støkiometrisk koeffisient. Dvs. vi definerer standard reaksjonsvarme som (ved gitt temperatur T og trykk $p^\ominus = 1$ bar)

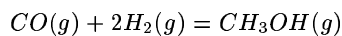
$$\Delta_r H^\ominus = \sum_i \nu_i H_m^\ominus(i) = \sum_{i=\text{produkter}} \nu_i H_m^\ominus(i) - \sum_{i=\text{reaktanter}} |\nu_i| H_m^\ominus(i) \quad [\text{J/mol}] \quad (\text{A.52})$$

der $H_m^\ominus(i)(T)$ [J/mol] er standard entalpi av ren komponent i (subskript m brukes for å vise klart at det er en molar størrelse, men kuttes ofte ut).

Vanligvis velger vi elementene i sin standard tilstand (f.eks. O_2 (g), H_2 (g), N_2 (g), C (s) (grafitt), etc.) som referanse ved beregning av H_m^\ominus og vi har da at $H_m^\ominus(i) = \Delta_f H^\ominus(i)$ [J/mol] som er standard dannelsesentalpi av ren komponent i i forhold til elementene ved temperaturen T . Men det finnes også andre mulige referanser, f.eks. kan vi bruke forbrenningsproduktene som referanse og vi har da at $H_m^\ominus(i) = \Delta_c H^\ominus(i)$ [J/mol] som er standard forbrenningsentalpi (se side 298). Siden entalpi er en tilstandsfunksjon blir naturligvis verdien av reaksjonsvarmen $\Delta_r H^\ominus$ den samme uavhengig av valget av referansetilstand.

Reaksjonsvarmen angis ofte pr. mol (f.eks. i kJ/mol), og man kan stille spørsmålet "pr. mol av hva"? Svaret er at de støkiometriske koeffisienter angir hvor mange mol som reagerer av hver komponent.

Eksempel A.15 La oss betrakte reaksjonen



som kan skrives på formen $0 = \sum_i \nu_i A_i$ med

$$\nu(\text{CO}) = -1; \quad \nu(\text{H}_2) = -2; \quad \nu(\text{CH}_3\text{OH}) = 1$$

Reaksjonsvarmen er entalpien av produktene minus entalpien av reaktantene:

$$\Delta_r H = H(\text{CH}_3\text{OH}) - H(\text{CO}) - 2H(\text{H}_2)$$

Med komponentene i sin standard tilstand og med elementene som referanse er entalpien av hver komponent lik dannelsesvarmen, f.eks. $H(\text{CH}_3\text{OH}) = \Delta_f H^\ominus(\text{CH}_3\text{OH})$, og vi får

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_f H^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta_f H^\ominus(\text{CO}) - 2\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2)$$

Ved 298.15 K får vi da med data gitt på side 350:

$$\Delta_r H^\ominus(298) = (-200.66) - (-110.53) - 2 \cdot 0 = -90.13 \text{ kJ/mol}$$

Oppsummert har vi

$$\text{CO}(g) + 2\text{H}_2(g) = \text{CH}_3\text{OH}(g); \quad \Delta_r H^\ominus(298) = -90.13 \text{ kJ/mol}$$

eller

$$\Delta_r H^\ominus(298) = \frac{-90.13 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CO reagert}} = \frac{-90.13 \text{ kJ}}{2 \text{ mol H}_2 \text{ reagert}} = \frac{-90.13 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH dannet}}$$

Merk imidlertid at reaksjonsvarmen er det halve for den "halve" reaksjonen, dvs. vi har

$$0.5 \text{ CO}(g) + \text{H}_2(g) = 0.5 \text{ CH}_3\text{OH}(g); \quad \Delta_r H^\ominus(298) = -45.06 \text{ kJ/mol}$$

Standard reaksjonsvarme er en funksjon av temperaturen (men ikke av trykket siden trykket er 1 bar ved standard betingelser). Hvis vi har data for reaksjonen ved temperaturen T_0 (f.eks. $T_0 = 298.15 \text{ K}$) kan reaksjonsvarmen ved temperaturen T beregnes fra

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^\ominus(T) dT \quad (\text{A.53})$$

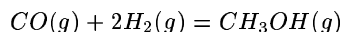
der $\Delta_r C_p^\ominus(T) = \sum_i \nu_i C_p^\ominus(i, T)$ er endringen i varmekapasitet ved reaksjonen. Dette utledes ved å beregne entalpien for hver komponent ved temperaturen T ,

$$H^\ominus(i, T) = H^\ominus(i, T_0) + \int_{T_0}^T C_p^\ominus(i, T) dT$$

og sette dette inn i $\Delta_r H^\ominus(T) = \sum_i \nu_i H_m^\ominus(i, T)$. Hvis varmekapasitetene antas konstant (uavhengig av temperatur) fås den forenklete ligningen

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(T_0) + \Delta_r C_p^\ominus \cdot (T - T_0) \quad (\text{A.54})$$

Eksempel A.16 Betrakt igjen reaksjonen



Hva er standard reaksjonsvarme ved 270 °C? Vi har $\Delta_r H^\ominus(298) = -90.13 \text{ kJ/mol}$ og de rene komponenters varmekapasiteter ved 298.15 K er

$$C_p^\ominus(\text{CO})(g) = 29.14 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}; \quad C_p^\ominus(\text{H}_2)(g) = 28.82 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}; \quad C_p^\ominus(\text{CH}_3\text{OH})(g) = 43.89 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

og vi har

$$\Delta_r C_p^\ominus(298) = 43.89 - (-29.14) - 2 \cdot 28.82 = -42.89 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

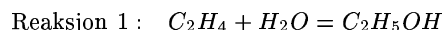
Hvis vi antar at endringen i varmekapasitet er konstant får vi da

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus(T) &= \Delta_r H^\ominus(298) + \Delta_r C_p^\ominus \cdot (T - 298.15) \\ &= -90130 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - 42.89 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} (270 - 25) \text{K} = -100638 \frac{\text{J}}{\text{mol}}\end{aligned}$$

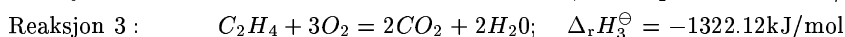
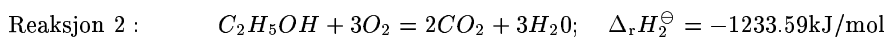
dvs. $\Delta_r H^\ominus(270^\circ\text{C}) = -100.64 \text{ kJ/mol}$. For mer nøyaktige beregninger bør man bruke data for varmekapasiteten som funksjon av temperaturen og integrere (A.53).

Vi kan også beregne reaksjonsentalpien ved å summere sammen reaksjonsentalpiene til de delreaksjoner som gir totalreaksjonen. Dette er den såkalte **Hess' lov**, som best illustreres ved et eksempel.

Eksempel A.17 Hess' lov. Vi ønsker å beregne reaksjonsentalpien ved 298.15 K for gassfase-reaksjonen der etylen og vann danner etanol,



ved å bruke data for følgende delreaksjoner (alt i gassfase og alt ved 298.15 K):



Vi har at

$$\text{Reaksjon 1} = \text{Reaksjon 3} - \text{Reaksjon 2}$$

og fra Hess' lov har vi da at

$$\Delta_r H_1^\ominus = \Delta_r H_3^\ominus - \Delta_r H_2^\ominus = -1322.12 - (-1233.59) = -88.53 \text{ kJ/mol}$$

Hess' lov kan enkelt bevises ved å skrive reaksjonsentalpien som differensen mellom entalpien av produkter og reaktanter, og gjøre litt algebra. Vi har for reaksjon 1:

$$\Delta_r H_1 = H(C_2H_5OH) - H(C_2H_4) - H(H_2O)$$

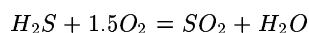
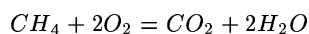
Tilsvarende gjelder for delreaksjonene 2 og 3, og vi får

$$\begin{aligned}\Delta_r H_3 - \Delta_r H_2 &= 2H(CO_2) + 2H(H_2O) - H(C_2H_4) - 3H(O_2) \\ &\quad - [2H(CO_2) + 3H(H_2O) - H(C_2H_5OH) - 3H(O_2)] \\ &= H(C_2H_5OH) - H(C_2H_4) - H(H_2O)\end{aligned}$$

som er lik $\Delta_r H_1$ og Hess' lov er bevist.

A.13.4 Forbrenningsvarme

Ved forbrenningsreaksjoner reagerer føden (*fuel*) med oksygen til forbrenningsproduktene CO_2 , SO_2 og H_2O . Med fullstendig forbrenning menes at det forbrukes maksimalt med oksygen, dvs. det dannes CO_2 i stedet for CO . Eksempler på fullstendige forbrenningsreaksjoner er

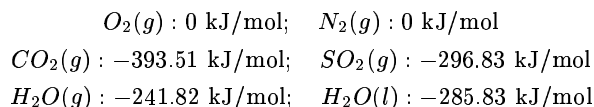


Sammensetningen av forbrenningsgasser kan gis på "våt" basis (når man tar med vann) eller på "tørr" basis (vannfri).

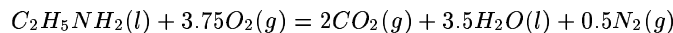
Standard forbrenningsvarmer, $\Delta_c H^\ominus$ ([J/mol] eller [J/kg]) for mange stoffer finnes i litteraturen. Merk at "pr. mol" eller "pr. kg" her refererer til 1 mol eller 1 kg av stoffet. Vanligvis er $\Delta_c H^\ominus$ gitt for fullstendig forbrenning av stoffet ved sin naturlige tilstand til CO_2 (g), SO_2 (g), N_2 (g) og H_2O (l) (alt ved 298.15 K). Merk at vannet som dannes er væske (l), og for å spesifisere dette eksplisitt brukes ofte betegnelsen høyere brennverdi (*higher heating value*). Det er denne verdien (vanligvis i kcal/100 g eller i kJ/100 g) som oppgis f.eks. ved merkingen av matvarer. Enkelte ganger oppgis verdier for forbrenning til H_2O (g). Her vil det frigjøres mindre varme og dette kalles derfor lavere brennverdi (*lower heating value*).

Forbrenningsvarmen (høyere) for de fleste hydrokarboner (inkludert bensin og olje) ligger rundt 48000 kJ/kg (eller ca. 1150 kcal/100 g). Lavere forbrenningsvarme til H_2O (g) er ca. 45000 kJ/kg.

Standard forbrenningsvarmer kan brukes til å beregne standard dannelsesvarme, $\Delta_f H^\ominus$ (se eksemplet under). Følgende data for standard dannelsesvarmer ved 298.15 K kan da brukes:



Eksempel A.18 Dannelsesvarme fra forbrenningsvarme. Du ønsker å finne dannelsesvarmen (=dannelsesentalpien) for etylamin ($C_2H_5NH_2$) væske. I et eldre tabellverk ("Handbook" fra 1977-78) finner du at forbrenningsvarmen (høyere) for etylamin (l) ved $25^\circ C$ er 409.5 kcal/mol som omregnet i SI-enheter blir $\Delta_c H^\ominus = 1713.3$ kJ/mol. Forbrenningsreaksjonen for 1 mol av stoffet er



Ved å bruke de støkiometriske koeffisienter får vi da at standard reaksjonsentalpi er (med dataene gitt over)

$$\Delta_r H^\ominus = 2(-393.51) + 3.5(-285.83) + 0.5 \cdot 0 - 3.75 \cdot 0 - x = -1713.3 \quad [\text{kJ/mol}]$$

(merk det negative fortegnet på høyre side siden forbrenningsreaksjonen er eksoterm). Her er x dannelsesvarmen for etylamin(l) ved 298.15 K som vi finner er lik -74.1 kJ/mol.

Kommentar. I SI Chemical data finner vi ved 298.15 K at dannelsesvarmen for etylamin(g) er -46 kJ/mol og at fordampningsvarmen er 32 kJ/mol. Dette gir at dannelsesvarmen for etylamin (l) er $-46 - 32 = -78$ kJ/mol som avviker en del fra verdien funnet over; jeg ville nok stole mest på SI Chemical Data.

Øving A.6 Forbrenningsvarmen for metylformiat ($HCOOCH_3$) (l) til H_2O (l) ved $25^\circ C$ er i et eldre tabellverk oppgitt til 234.1 kcal/mol. (a) Beregn standard dannelsesvarme for metylformiat. (b) Hvilken verdi finner du fra SI Chemical Data?

Svar. (a) -379.2 kJ/mol. (b) -387 kJ/mol.

Øving A.7 Finn forbrenningsvarmen for noen matvarer og sjekk om dette stemmer med beregnede (teoretiske) verdier.

A.14 Referansetilstand for entalpi

Det er viktig å være klar over 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 strømmene vi betrakter.

A.14.1 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” entalpi $H(T, p, n_i)$ er da entalpiendringen når vi (1) tar elementene og reagerer dem for å danne de aktuelle komponentene (dannelsesvarmen $\Delta_f H^\ominus$); (2) så omdanner dem til den rette fase ($\Delta_{trs} H$), (3) deretter varmer opp blandingen fra 298.15 K til den aktuelle temperaturen 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

$$H = \Delta_1 H + \Delta_2 H + \Delta_3 H + \Delta_4 H + \Delta_5 H$$

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

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

$$\Delta_1 H = \Delta_f H^\ominus(298) = \sum_i n_i \Delta_f H_m^\ominus(i, 298)$$

hvor n_i [mol] er mengden av komponent i og $\Delta_f H_m^\ominus(i, 298)$ [J/mol] (f for *formation*) er entalpien for dannelse 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)

$$\Delta_2 H = \Delta_{trs} H^\ominus = \sum_{\text{komponent med annen fase}} n_i \Delta_{trs} H^\ominus(i)$$

der $\Delta_{trs} H_m^\ominus(i)$ [J/mol] (trs for *transition*) 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** (“følbar varme”). Dette er for å varme opp komponentene i blandingen fra 1 bar og 298 K til 1 bar og T :

$$\Delta_3 H = H^\ominus(T) - H^\ominus(298) = \sum_i n_i \int_{298}^T C_{p,m}(i, T) dT$$

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

$$\Delta_4 H = \Delta_{\text{mix}} H = n \Delta_{\text{mix}} H_m$$

hvor $\Delta_{\text{mix}} H_m$ [J/mol] er blandingsentalpien (kalles av og til løsningsvarme) (mix for *mixing*). Blandingsvarmen er 0 for ideelle væskeblandinger og for ideelle gasser. For reelle gasser inkluderes vanligvis blandingsentalpien i leddet $\Delta_5 H$ for trykk-korreksjon og beregnes ved bruk av en tilstandsligning.

- + 5) **trykk-korreksjon** (gå fra $p^\ominus = 1$ bar til p ved temperaturen T). Fra (A.49) har vi at

$$\Delta_5 H = \Delta_p H = n \int_{1 \text{ bar}}^p \left[V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

hvor V_m [m^3/mol] er molvolumet. Leddet $\Delta_p H$ er 0 for ideelle gasser (der $V_m = RT/p$), og er nær 0 for væsker og faste stoffer siden de har et svært lite molvolum. For reelle gasser kan trykk-korreksjonen H_5 som nevnt foran 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 86.

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

$$H = \Delta_f H^\ominus + \Delta_{\text{trs}} H^\ominus + \underbrace{(H^\ominus(T) - H^\ominus(298)) + \Delta_{\text{mix}} H + \Delta_p H}_{H^2} \quad [J] \quad (\text{A.55})$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{H^1}$

Her er H^1 entalpian med komponentene i sin standardtilstand som referanse, og H^2 er entalpian når vi ikke har faseendring. Dette diskuteres nærmere i neste avsnitt. I praktiske beregninger beregnes ofte H^1 numerisk med ideell gass som referanse ved bruk av en tilstandsligning (se side 279), dvs. tilstandsligningen tar hånd om leddene for faseendring, blandingsvarme og trykk-korreksjon, mens den termiske energien beregnes fra C'_p -data for ideell gass.

A.14.2 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 (A.55), 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 og 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 enn 298 K, og man kan endog velge ulike referansetemperatur for ulike komponenter dersom dette er hensiktsmessig (f.eks. ved beregning av destillasjonskolonner settes ofte entalpian lik null for komponent som væske ved sitt kokepunkt ved kolonnenstrykket). Det viktige er at man har en **felles referansetilstand** som alle blandinger og strømmer i prosessen kan dannes fra.

For numeriske beregninger med datamaskin anbefales det at man bruker elementene ved 298 K og 1 bar som referanse slik at man er sikker på å unngå feil. For håndberegninger evaluerer vi ofte entalpidifferansene direkte ("metode 2", se side 87) slik at man ikke trenger å definere referansetilstand i det hele tatt.

A.14.3 Indre energi

Vi har over vist hvordan man beregner entalpien H . Gitt verdien for H finner vi indre energi fra

$$U = H - pV$$

der V er systemets volum. Merk at vi vanligvis velger $H = 0$ i referansetilstanden (f.eks. elementene ved 298.15K og 1 bar), og siden $pV > 0$ vil vi da ha $U < 0$ (og ikke lik null) i referansetilstanden.

A.14.4 Gibbs energi

Gibbs energi G er definert ved

$$G = H - TS \quad (\text{A.56})$$

og kan derfor beregnes når vi kjenner entalpien H og entropien S . H og S er begge tilstandsfunksjoner, og derved er også G en tilstandsfunksjon (entropien S er definert nærmere i Appendix B). Hvis vi velger $H = 0$ og $S = 0$ i referansetilstanden (f.eks. elementene ved 298.15K og 1 bar) fås at også $G = 0$ i referansetilstanden.

Eksempel A.19 *I SI Chemical Data (1994) finner vi følgende data:*

	$\Delta_f H^\ominus(298)$ [kJ/mol]	$\Delta_f G^\ominus(298)$ [J/mol K]	$S^\ominus(i, 298)$
$H_2(g)$	0	0	131
$O_2(g)$	0	0	205
$H_2O(g)$	-242	-229	189

Her er $S^\ominus(i, 298)$ [J/mol K] den "absolutte" entropien med perfekt krystall ved 0 K som referanse. Vi kan fra de gitte absolutte entropier beregne entropien av H_2O med elementene som ideell gass ved 298.15 K som referanse ($H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$):

$$\Delta_f S^\ominus(298) = \sum_i \nu_i S^\ominus(i, 298) = (-1) \cdot 131 + (-0.5) \cdot 205 + 189 = -44.5 [\text{J/mol K}]$$

Fra den oppgitte verdien for $\Delta_f H^\ominus(298)$ kan vi beregne $\Delta_f G^\ominus(298)$:

$$\Delta_f G^\ominus(298) = \Delta_f H^\ominus(298) - \Delta_f S^\ominus(298) \cdot 298.15 [\text{K}] = -242 \cdot 10^3 + 44.5 \cdot 298.15 = -228.7 \cdot 10^3 [\text{J/mol}]$$

Dette stemmer med den oppgitte verdien på -229 J/mol. Det er derfor egentlig unødvendig at man i SI Chemical Data har oppgitt $\Delta_f G^\ominus(298)$ (alternativt kan man si at det er unødvendig å oppgi $S^\ominus(i, 298)$ siden det er sjelden vi er spesielt interessert i å kjenne den absolutte entropien).

Register

- absolutt entalpi, 86, 300
- absolutt temperatur (T), 8
- absolutt trykk, 9
- absorpsjonskolonne, 16
- acrylonitril, 66, 71
- adiabatisk ekspansjon, 286
 - irreversibel (isentalpisk), 148
 - reversibel (isentropisk), 147
 - utledning pV^γ , 287
- adiabatisk prosess, 146
- adiabatisk temperaturstigning, 99
- akselarbeid (W_s), 80, 280
 - adiabatisk, 128
 - ideell gass, 127
 - isentropisk, 128
 - isoterm, 128
 - reell gass, 135
 - reversibelt, 125
 - viktig eksempel, 129
- aksiom, 284
- aktiveringsenergi (E), 201, 204
- aktivitet (a), 317
- aktivitetskoeffisient (γ), 318
- algebraisk ligning, 256
- ammoniakk, 351
 - forbrenning, 345
 - Henrys lov, 324
 - kinetikk, 203, 204
 - kjemisk likevekt, 153
 - kompresjon, 137
 - syntesegass, 74
 - termodynamisk diagram, 353
- analyse, 57
- Antoiners ligning, 320
- arbeid (W), 280, 282
 - former, 80
 - fortegniskonvensjon, 2
 - fra varme, 157–311
 - strømning, 81
 - tapt, 187
 - volumendring, 80, 282–284
- Arrhenius' ligning, 201, 220
- atombalanse, 28, 71
- auditorium
 - balanse, 28
 - entropi, 304
- autokatalyse, 205
- automatisk regulering, 263
- Avogadros lov, 272
- avtapping, *Se* purge
- avviksvariable, 233
- azeotrop, 321
- badekar, dynamikk, 240
- balanse
 - dynamisk, 217–265
 - frihetsgrader, 50
 - løsbarehet, 50
 - rask analyse, 59
 - med reaksjon, 61
 - over tidsrom, 30
 - pr. tidsenhet, 30
 - prosedyre for, 49
 - stasjonær prosess, 31
 - uten akkumulering, 31
- balanseligning, 48
 - dynamisk, 218
 - generell form, 30
- bank-konto, 28
- barometerformel, 269
 - temperaturendring, 288
- basis, 49, 50
 - lur, 36
- batch, *Se* satsvis
- begrensende reaktant, 65
- beholdning, 27
- bensin, 24
- bensinmotor, 160
- Bernoullis ligning, 188–197
- bevaringslov, 28
- biologi, 211
- bioprotein, 70
- blander, 59
- blandetank
 - dynamikk, 249
 - dynamikk tre tanker, 251
 - konsentrasjonsrespons, 233
 - temperaturrespons, 234

- med varmeveksling, 235
- blandetanksreaktor (CSTR), *Se* reaktor
- blanding, 313
 - blandearbeid
 - gasskraftverk, 174
 - blandingsentropi ($\Delta_{\text{mix}}S$), 314
 - blandingsvarme ($\Delta_{\text{mix}}H$), 93, 225, 295, 300, 314
 - blandingsvolum ($\Delta_{\text{mix}}V$), 40, 314
 - energibalanse, 88
 - ideell, 314
 - separasjonsarbeid, 171
 - destillasjon, 172
- Boyles lov, 272
- bråkjøler, 16
- brensel, 10, 12
- bypass, 244

- Carnot-syklus, 307
- Carnotvirkningsgrad, 160, 167, 308
- Charles' lov, 272
- Clapeyron, 320
- Clausius-Clapeyron, 320
- CSTR, *Se* reaktor

- DAE-system, 222, 227, 256
- Daltons lov, 272
- damp/væske-likevekt, 319–324
 - destillasjon, 260
 - ikke-ideell, 323
 - Raoult's lov, 321
 - relativ flyktighet, 321
 - SRK, 279, 323
 - UNIFAC, 323
- damptrykk (p^{sat})
 - vann, 10
- damptrykk (p^{sat}), 277, 319, 321
 - vann, 320
- damp turbin, 176
- dannelsesentalpi ($\Delta_f H^\ominus$), 299, 300
- data, 349
 - ammoniakk, pH -diagram, 353
 - blandingsvarme, 351
 - Henrys konstant, 324
 - hydrokarboner, 11
 - komponenter, 350
 - luft, 10
 - metan, pH -diagram, 352
 - vann, 11
 - HS -diagram, 354
 - varmekapasitet
 - gasser, 356
 - væsker, 355
- design, 57
 - varmeveksler, 111
- destillasjon, 16, 38, 172
 - entropi, 146
 - kontinuerlig, dynamikk, 260
 - satsvis, 329
- dialyse, 32
- Diesel-syklus, 160
- differensialligning, 217
- dynamikk, 217–265
 - destillasjon, 260
 - gassbeholder, 327
 - prosess, 15
 - simulering, 246–265
 - Euler-integrasjon, 246
- dynamisk modell, 217
- dynamisk trykk, 188
- dyse, 18
- dødtid (θ), 229

- egenkonveksjon, 238
 - luft, 239
 - vann, 239
- Einstein, 28, 79
- eksergi, 169
- ekspansjon, 124
 - lukket system, 288
- ekspansjonsmaskin, 18
- ekstensiv variabel, 2, 15
- ekstraksjon, 16
- elektrisk energi, 281
- elementærreaksjon, 203
- energi, 281
 - elektrisk, 281
 - følbar, 300
 - indre (U), 281, 284
 - kinetisk, 281
 - kjemisk, 281
 - latent, 281
 - omregningsfaktor, 10
 - overflate, 281
 - potensiell, 281
 - rotasjon, 281
 - termisk, 281, 300
 - total, 281
 - trykk-korreksjon, 300
- energibalanse, 77–107
 - dynamisk, 221–227
 - entalpi, 82
 - entalpibalanse, 83
 - gassbeholder, 327
 - generell form, 82
 - isentalpisk, 94
 - med kin. og pot. energi, 104
 - mekanisk, 185–197
 - reaksjon, 97
 - stasjonær, 83, 105
- energiforbruk, 24
- energiformer, 78
- energivirkningsgrad, 166, 167
- enheter

- omregning, 7
 - oppgaver, 23
- SI, 2
- sjekk av, 6
- enhetsoperasjoner, 15
- entalpi (H), 81, 86, 285, 291, 294
 - absolutt, 86, 300
 - delprosesser, 87, 101
 - dynamisk energibalanse, 222
 - fordamping, 294
 - ideell blanding, 291
 - konstant trykk, 285
 - kontinuerlig prosess, 81
 - reaksjonsvarme, 296
 - referansetilstand, 299, 301
 - temperatuavhengighet, 291
 - termokjemi, 294
 - trykkavhengighet, 293
 - Joules eksperiment, 289
 - trykkavspenning ventil, 148
- entalpi-entropi (HS) diagram, 135
 - vann, 354
- entropi (S), 139–156, 304
 - alternative definisjoner, 306
 - beregning av, 141, 150, 311
 - faseovergang, 311
 - friksjon, 196
 - ideell blanding, 143, 314
 - maksimum (likevekt), 315
 - tilstandsfunksjon, 309
 - uorden, 303
 - varmeveksler, 144
- etan, 67, 278
- Euler-integrasjon, 247
 - algoritme, 247
 - blandetank, 248
 - Matlab, 249, 250
- Excel
 - innføring, 44
- faseovergang, 294
 - dynamisk energibalanse, 223
 - entropi, 311
- faseregulering, 270
- favne, 12
- flotasjon, 19
- flytskjema, 48, 49, 90
- flyvinge, 189
- forbrenning, 98, 176, 178, 344
 - ammoniakk, 345
- forbrenningsvarme, 11, 298
 - høyere, 11
 - lavere, 11
- fordamper
 - energibalanse, 223
 - temperaturrespons, 243
- fordampning
 - dynamisk energibalanse, 223
- fordampningsvarme, 11, 224, 294
- formaldehyd, 344
- forsterkning (k), 229
- fossefall, 78
- frekvensrespons, 229
- frihetsgrader, 50
 - rask analyse, 59
- friksjon, 18
 - 2. lov, 196
- friksjonsfaktor (f), 192
- friksjonsfri, 305
 - strømning, 188
- friksjonstap (Φ), 187
- friksjonstrykkfall, 188
 - rørstrømning, 190
- fugasitet (f), 279, 318
- fugasitetskoeffisient (ϕ), 155, 279, 318
- fysikalsk kjemi, 267–326
- følbar varme, 300
- g_c (mystisk faktor i amerikanske bøker), 9
- gass
 - dynamikk, 241
 - fylling beholder, 85
 - ideell, S_e ideell gass
 - rørstrømning, 194, 195
 - tømming beholder, 327
 - volum, 12
- gasskonstanten (R), 2, 272
- gasskraftverk, 174–184
- gassløslighet, 323
- gasturbin, 176
- Gibbs, 316
- Gibbs energi (G), 302, 317
 - likevekt, 316
- Gibbs faseregulering, 270
- Gibbs teorem, 314
- Gibbs-Helmholtz, 326
- glassrute, varmetap, 115
- granulering, 19
- halveringstid, 214
- hastighet (v), 79, 104, 105, 106, 187
- hastighetskonstant (k), 201
- HAZOP-analyse, 217
- Henrys lov, 323
- Hess' lov, 294, 298
- hydrogen
 - syntesegass, 74, 337
- hydrokarbon, 11
- ideell blandetanksreaktor (CSTR), S_e reaktor
 - entropi
- ideell blanding, 314
 - damp/væske-likevekt, 321
 - entropi, 143, 314–315

- tetthet, 40
- ideell gass, 272–273
 - molvolum, 13
 - tilstandsligning (gasslov), 14, 272
 - massebasis, 273
 - varmekapasitet, 12
- impuls (mv), 29
- impulsbalanse, *Se* mekanisk energibalanse
- impulsrespons, 229
- indre energi (U), 79, 281, 284
 - beregning av, 302
 - konstant volum, 284
- initialtid (t_0), 57
- inkompressibel, 105, 134
 - strømning, 188
- innsnevring, trykkfall, 189
- integrerende dynamikk, 240
- intensiv variabel, 2, 15
- interpolasjon, 39
- inversrespons, 253, 255
- investeringskostnad, 22
- irreversibel prosess, 303
- isentalpisk, 15
 - trykkavspenning, 94, 148
- isentropisk, 15, 306, 313
 - akselarbeid, 128
 - ekspansjon, 147, 286
 - ideell gass-eksempel, 149
 - trykkavspenning
 - ideell gass-eksempel, 148
- isobar, 15
- isochor, 15
- isoterm, 15
 - akselarbeid, 128
 - reaktor, 206
- iterasjon, 119
- IUPAC, 2

- Joule-Thompson-koeffisient (μ), 293
- Joule-Thompson-effekt, 95
- Joule-Thompson-ventil, 148
- Joules eksperiment, 289

- K-verdi, 322
- kaliometri, 284
- kalori, 10, 11
- kanonisk variabel, 271, 325
- katalyse, 205
- Kelvins postulat, 306
- kinetikk, *Se* reaksjonskinetikk
- kinetisk energi, 78, 104, 281
 - neglisjere, 79
- kjemisk bindingsenergi, 281
- kjemisk likevekt, 156, 317
 - ammoniaksyntese, 153
 - metanolreaktor, 73
 - reaksjonskinetikk, 203
- kjemisk potensial (μ), 317
- kjemisk reaksjon, 61
 - energibalanse, 97
 - dynamisk, 225
- kjølemaskin, 162
- kjøleskap, 109, 163
- koalisator, 19
- kokeplate, dynamikk, 239
- kokepunkt, 312
- koker, 16
- kolonneseksjon, 17
- komponentbalanse, 35
 - konsentrasjon
 - dynamisk, 221
 - med reaksjon, 62
 - dynamisk, 220
- kompresjon, 124
 - isentropisk, 136
 - isoterm, 132, 135
 - mellomkjøling, 131, 132
 - reell gass, 135
- kompresjonsforhold, 133
- kompressibel rørstrømning, 194
- kompressibilitetsfaktor (z), 273
 - generalisert diagram, 274
- kompressor, 17, 59
- kondensator, 16
- konserveringsprinsippet
 - energi, 28
 - impuls, 29
 - masse, 28
- konserverert størrelse, 28
 - balanseligning, 30
- kontinuerlig prosess, 21
 - reaktor, 63
 - stasjonær, 31
- kontinuitetsligningen, 105, 188
- kontrollvolum, 14, 49, 57
- kraft (F), 268
 - omregningsfaktor, 9
- kritisk kompressibilitet (z_c), 273
- kritisk punkt, 273, 275, 319
- kritisk temperatur (T_c), 273, 275, 279, 319, 323
- kritisk trykk (p_c), 273, 275, 279, 319
- kritisk trykkforhold, 107
- kritisk volum (V_c), 275
- krystallisasjon, 46
- krystallisator, 17
- kuldereservoar, 158
- kull, 12

- laminær strømning, 191, 240
- Lang-faktor, 22
- Langmuir, 203
- latent energi, 281
- latent varme, 300

- Le Chateliers prinsipp, 150
- lengde, omregningsfaktor, 8
- Levenspiel-plott, 211
- likevekt, 150, 156, 315
 - damp/væske, 319
 - Gibbs energi, 316
 - kjemisk, 317
 - temperatur, 316
- likevektskonstant (K), 318
- linearisering, dynamikk, 244–246
- linearisert modell, 246
- logaritmisk temperaturdifferens, 112, 328
- luft, data, 10
- lukket system, 282, 311
 - energibalanse, 83
- lydhastighet (c_s), 106, 194
- løftehøyde, 190
- løselighet, 324

- maskin, 157
 - varmekraft, 158
- masse (m), 28
 - omregningsfaktor, 7
- massebalanse, 35–58
 - blanding, 36–39
 - dynamisk, 219
 - komponent, 35, 220
 - med reaksjon, 61–75
 - resirkulasjon, 40
 - total, 31
- massestrøm (masserate) ($\dot{m} \equiv w$), 5, 29, 218
- materialbalanse, *Se* massebalanse
- Matlab
 - ammoniakklikevekt, 154
 - blandetank, 249
 - destillasjon, 260
 - Euler-integrasjon, 250
 - isoterm CSTR, 254
 - odeeuler.m, 250
 - rang, 72
 - temperatur-crossover, 182
 - tre blandetanker, 252
 - vektorberegninger, 262
- matrise, 246
- Maxwell, 277
- medstrøm, 112
- mekanisk energi, 187
- mekanisk energibalanse, 185–197
- membranenhet, 17
 - kunstig nyre, 32
- metan
 - forbrenning, 98
 - termodynamisk diagram, 352
- metanol, 345
 - energibalanse, 99
 - likevekt, 72
 - massebalanse, 72
 - syntesegass, 74
- mettet, 10
- middelhastighet (v), 104
- mixer, 59
- mol, 267
- molar entalpi (H_m), 4
- molar størrelse (X_m), 3
- molar varmekapasitet ($C_{p,m}$), 4
- molbrøk, *Se* molfraksjon (x_i)
- molfraksjon (x_i), 3
- molstrøm (molrate) ($\dot{n} \equiv F$), 5, 218
- molvolum (V_m), 4
 - ideell gass, 13
- motstrøm, 112
- motstrømsprinsippet, 35, 110
- multivariable systemer, 246
- måledyse, 190

- naturgass, 174
 - forbrenning, 98
- Newtons 2. lov, 29, 186
- normalkubikkmeter [Nm^3], 13
- notasjon, 1
 - forenklet, 6
- number of heat transfer units (N_{tu}), 119
- nyre, kunstig, 32
- nøkkelreaktant, 65

- olje, 10, 12, 23
- omregningsfaktorer, 7
 - oppgaver, 23
- omsetningsgrad (X), 63, 65
 - total, 69
- oppholdstid, 234, 235
 - reaktor, 212
- oppholdstidsfordelingsfunksjon, 229
- overflateenergi, 281
- overtrykk, 9

- papirmaskin, 54
- partialtrykk (p_i), 272
- partiell molar entalpi, 225
- partiell molar størrelse (\bar{X}_i eller X_i), 313
- Peng-Robinson, 279
- perpetuum mobile, 141, 187
- PID-regulator, 263
- polytropisk prosess, 129
- postulat, 284
- potensiell energi, 78, 104, 281
 - neglisjere, 79
- Poynting, 323
- ppb, 2, 3
- ppm, 2, 3
- PRBS-respons, 229
- prikknnotasjon (\dot{X}), 4, 218
- produksjonskostnad, 23
- produksjonsmengde, 21

- prosess, 13
 dynamisk (ikke-stasjonær), 15
 kontinuerlig, 15
 reversibel, 15, 270
 satsvis (batch), 15
 stasjonær (steady-state), 15
 prosessutforming, 57
 pumpe, 17, 59
 pumpearbeid (W_s), 133
 purge, 41, 52

 quench, 16

 radiator, 109
 Raoult's lov, 321
 Rashig-ring, 17
 rate, 4
 Rayleigh-destillasjon, 329
 reaksjon, 61
 energibalanse, 97
 uavhengig, 71
 reaksjonshastighet (r), 199, 220
 reaksjonskinetikk, 199
 kjemisk likevekt, 203
 reaksjonsmekanisme, 202
 reaksjonsomfang (ξ), 63
 metanolreaktor, 72
 reaksjonsorden, 202, 212
 reaksjonsteknikk, 199–216
 reaksjonsvarme (entalpi), 296
 reaktor, 17, 59, 206–216
 blandetank (CSTR), 207, 221
 dynamikk isoterm, 254
 dynamikk, 1.ordens reaksjon, 243
 dynamikk, 2.ordens reaksjon, 262
 dynamisk energibalanse, 225
 kontinuerlig, 63
 likhet satsvis og stempelstrøm, 212
 satsvis, 62, 208, 242
 stempelstrøm (PFR), 209
 redusert temperatur (T_r), 273
 redusert trykk (p_r), 273
 reell gass, 273–280
 generalisert diagram, 274
 kompresjon, 135, 137
 trykkavspenning, 96
 referansetilstand, 87, 299
 andre, 301
 elementer, 300
 regneark
 innføring, 44
 regulering, 263
 reguleringsventil, 18
 relativ flyktighet (α), 321
 reservoar, 158, 306
 resirkulasjon, 40
 massebalanse, 46
 metanolprosess, 52
 satsvis prosess, 48
 reversibel prosess, 270, 305, 311
 entropi, 304
 Reynoldstall (Re), 191
 rotasjonsenergi, 281
 rørstrømning
 frikksjonstrykkfall, 190
 rørstrømning (gass), 194

 salpetersyre, 296
 fremstilling, 345, 346
 saltkraftverk, 172
 satsvis destillasjon, 329
 satsvis prosess, 15, 19
 energibalanse, 83
 resirkulasjon, 48
 satsvis reaktor, 62, 208
 SCMH, 24
 selektivitet (ϕ), 67
 sentrifuge, 19
 separator, 17, 59
 shell and tube varmeveksler, 116
 shiftreaksjon, 73, 337, 345
 SI-enheter, 2, 6
 simulering, 57
 dynamisk, 246–265
 varmeveksler, 118
 skalering, 49, 50
 skaleringsekspONENT, 22
 skrubber, 17
 slutt-tid (t_f), 57
 Soave-Redlich-Kwong (SRK), 155, 276, 293,
 323, 324
 solcelle, 24
 spesifikk entalpi (h), 4
 spesifikk størrelse, 4
 spesifikk varmekapasitet (c_p), 4
 splitter, 17, 59
 splittfraksjon, 59
 sprangrespons, 228, 229
 1.ordens, 232
 standard dannelsesvarme ($\Delta_f H^\ominus$), 299
 standard forbrenningsvarme ($\Delta_c H^\ominus$), 299
 standard kubikkmeter [Sm^3], 13
 standard trykk (p^\ominus), 2
 standardtilstand, 2
 stasjonær prosess, 15, 31
 balanse, 227
 komponentbalanse, 62
 stasjonær verdi (*), 227
 statisk trykk, 188
 statistisk termodynamikk, 307
 steady-state, *Se* stasjonær
 strøm, 15
 strømndata, 49
 strømningsarbeid (W_{flow}), 81

- strømningsprosess, 15
 strippekolonne, 18
 strupeventil, 94
 styren, 103
 støkiometrisk koeffisient (ν), 63
 syklisk prosess, 157, 307
 syklon, 19
 syntese, 57
 syntesegass, 74, 337
 varmeveksler, 117
 system, 14
 åpent, 14
 adiabatisk, 14
 grenseflate, 57
 isolert, 14
 lukket, 14, 282
 systemteknikk, 214
- tapsfri, 305
 Taylor-rekkeutvikling, 244
 temperatur, 268
 absolutt (T), 8
 Celsius (t), 8
 dynamisk energibalanse, 223
 omregningsfaktor, 8
 termodynamisk (T), 325
 termisk energi, 281, 300
 termisk konduktivitet (k), 116
 termodynamikk, 268, 267–326
 0. lov, 139
 1. lov, 83, 139, 282
 2. lov, 140, 150, 305
 fundamentale ligning, 324
 historie, 157
 partiell derivert, 324
 termodynamisk diagram, 95, 136, 271
 HS -diagram, vann, 354
 pH -diagram, 271
 ammoniakk, 353
 metan, 352
 pV -diagram, 271
 termoelement, 236
 termokjemi, 294
 tetthet (ρ), 4
 tid (t), enheter for, 7
 tidsforsinkelese (θ), 230
 tidskonstant (τ), 229
 1.ordens system, 231
 badekar, 241
 blandetank, 234
 med varmeveksler, 235
 blandetank (CSTR)
 1.ordens reaksjon, 243
 2.ordens reaksjon, 262
 gasstank, 241
 kokeplate, 240
 termoelement, 238
 utstrømning vask, 245
 tidsrespons, 227–234
 tilstand, 14
 tilstandsdiagram, 90, *se også* termodynamisk diagram
 tilstandsfunksjon, 14, 304
 tilstandsligning, 14, 272–280
 ideell gass, 272
 Soave-Redlich-Kwong (SRK), 276
 van der Waals, 275
 tilstandsvariabel, 270
 antall, 270
 dynamikk, 246
 toe (toen oljeekvivalent), 10
 treghet, tidskonstant, 230
 Troutons regel, 312
 trykk (p), 268
 absolutt, 9
 barometerformel, 269
 omregningsfaktor, 9
 overtrykk, 9
 standard ($p^\ominus = 1 \text{ bar}$), 2
 termodynamisk, 325
 trykk-entalpi (pH) diagram, 96, 135, 271
 ammoniakk, 353
 metan, 352
 trykk-volum-arbeid, 80
 trykk-volum-endringer, 222
 trykkavspenning
 ideell gass, 95
 isentalsk, 94
 reell gass, 96
 trykkdynamikk, 242
 trykkfall
 friksjon (Δp_f), 190
 gass, 194
 varmeveksler, 192
 trykkforhold
 kritisk, 107
 turbin, 18, 59, 124
 turbulent strømnings, 191, 240, 245
 tyngdens akselerasjon (g), 2
 tørker, 19
 tørr, 10
 tårnseksjon, 17
- uavhengig reaksjon, 71
 UNIFAC, 323
 utbytte (Y), 67
 totalt, 69
- van der Waals tilstandsligning, 275
 van't Hoff, 152
 vann, 11
 Henrys lov, 324
 termodynamisk diagram, 354
 vanneturbin, 134

- varme (Q), 268, 282
- varmegjennomgangskoeffisient (U), 112, 114, 238, 239
- varmekapasitet, 286
 - data
 - gasser, 356
 - hydrokarboner, 11
 - væsker, 355
 - vann, 11
 - ideell blanding, 292
 - ideell gass, 12, 279, 286
 - konstant trykk (C_p), 286
 - konstant volum (C_V), 286
 - midlere (\bar{C}_p), 292
 - molar ($C_{p,m}$), 4
 - polynomform, 291
 - spesifikk (c_p), 4
- varmekraft, 157–184
- varmekraftmaskin, 158
- varmeovergangskoeffisient (h), 116
- varmepumpe, 162
- varmereservoar, 158, 306
- varmeveksler, 18, 59, 109–121
 - entropiendring, 144
 - logaritmisk temperaturdifferens, 112, 328
 - medstrøm, 112, 116
 - motstrøm, 112, 114, 117
 - to rørpass, 116
 - trykkfall, 192
 - typiske tall, 115
 - virkningsgrad, 119
- vasker (skrubber), 17
- ved, 12
- veisalt, blandingsvarme, 93
- vektstangregelen, 40
- ventil, 18
 - energibalanse
 - lekkasje, 105
 - isentalpisk, 94, 148
- vifte, 19
- virkningsgrad (η), 17, 18, 166
 - Carnot, 160, 167
 - eksergi, 167, 169
 - energi, 166, 167
 - kompresjon, 124
 - solcelle, 24
 - termisk, 167
 - termodynamisk, 166
 - turbin, 125
 - varmeveksler, 119
- volum (V)
 - omregningsfaktor, 8
 - standard, 12
- volumendringsarbeid, 80, 282–284
- volumstrøm (volumrate) ($\dot{V} \equiv q$), 5, 218
- økonomi, 22
- åpent system
 - energibalanse, 77, 82