

10 Balance entalpie

Vladimír Míka, Jiří Vlček, Prokop Nekovář

Kapitola obsahuje metody výpočtu hodnoty entalpie čistých látek a směsí, postupy řešení bilance entalpie včetně reagujících systémů a odkazy na údaje potřebné k výpočtu (citace čísel tabulek či obrázků se týkají skriptu [H1], pokud není řečeno jinak). Neprobírá se řešení složitých systémů.

A Výpočtové vztahy

10.1 Entalpie a její výpočet

10.1.1 Entalpie čisté látky

Entalpie je extenzivní veličina a označuje se symbolem H . Vyjadřuje se intenzivními veličinami, tj. molární entalpií h či měrnou entalpií h jako

$$H = h n = h m \quad (10-1)$$

Symbol n označuje látkové množství, symbol m hmotnost. Intenzivní veličiny již nezávisí na množství. Pro čisté látky daného skupenství jsou funkcemi teploty a tlaku. Např. platí

$$dh = c_p dT + [\nu - T(\partial\nu / \partial T)_p] dp = c_p dT + [1 + (T/\rho)(\partial\rho/\partial T)_p] (M dp / \rho) \quad (10-2)$$

kde je c_p -molární tepelná kapacita při konstantním tlaku, ν -molární objem, ρ -hustota, M -molární hmotnost uvažované látky, T -termodynamická teplota a p -tlak. Hodnota členu pro vliv změny tlaku na změnu entalpie se dá určit ze stavové rovnice látky, ale při nepříliš velkých změnách tlaku bývá pro plyny mnohem menší, než hodnota členu vyjadřujícího vliv změny teploty. Pro kapaliny a pevné látky je vliv změny tlaku řádově menší. V této kapitole se nebudeme závislostí entalpie na tlaku zabývat. O vlivu tlaku na hodnotu termodynamické funkce se pojednává např. ve skriptu [H1].

Hodnota entalpie je definována volbou jejího referenčního stavu a představuje změnu entalpie při přechodu z referenčního do daného stavu. Je-li v daném stavu skupenství látky jiné než v referenčním stavu, je nutné do výpočtu zahrnout tzv. skupenskou změnu entalpie. Příkladem skupenské změny entalpie je třeba měrná výparná entalpie představující rozdíl měrných entalpií páry a k ní rovnovážné^{*)} kapaliny uvažované látky.

^{*)} Teplota a tlak rovnovážných fází jsou stejné.

Přepočet hodnot např. měrných entalpií z původního referenčního stavu 1 na referenční stav 2 umožňuje rovnice

$$h_i - h_{i02} = h_i - h_{i01} - (h_{i02} - h_{i01}) \quad (10-3)$$

Zde je $(h_i - h_{i02})$ hodnota měrné entalpie látky i v daném stavu vztažená k referenčnímu stavu 2, $(h_i - h_{i01})$ hodnota v daném stavu vztažená k referenčnímu stavu 1 a $(h_{i02} - h_{i01})$ je hodnota měrné entalpie v referenčním stavu 2 vztažená k referenčnímu stavu 1. Tak např. v bilanci entalpie chceme použít referenčního stavu kapalně vody při 20 °C (referenční stav 2). Do bilance máme dosadit hodnotu měrné entalpie vody při 60 °C, tj. podle rovn. (10-3) hodnotu $(h - h_{02})$. K dispozici máme tab. II-1 založenou na referenčním stavu při 0 °C (referenční stav 1). V ní nalezneme hodnotu měrné entalpie kapalně vody při 60 °C, tj. hodnotu $(h - h_{01}) = 251,15 \text{ kJ kg}^{-1}$. Od ní odečteme hodnotu při 20 °C z téže tabulky, tj. $(h_{02} - h_{01}) = 83,84 \text{ kJ kg}^{-1}$. Výsledek $167,31 \text{ kJ kg}^{-1}$ je hodnota měrné entalpie, kterou je třeba dosadit do bilance.

10.1.1.1 Výpočet entalpie čisté látky

Jak bylo řečeno v úvodu, budeme se tu zabývat vlivem teploty a skupenství na hodnotu entalpie. Pokud se skupenství nemění, plyne z rovnice (10-2) pro změnu molární entalpie látky i při přechodu ze stavu 1 do stavu 2

$$h_{i2} - h_{i1} = \int_{t_1}^{t_2} c_{pi} dt = \langle c_{pi} \rangle (t_2 - t_1) \quad (10-4)$$

V této rovnici je hodnota c_{pi} obecně závislá na teplotě a $\langle c_{pi} \rangle$ představuje střední hodnotu v mezích integrálu. Rovnice je zapsána v Celsiově teplotě t , rozdíl termodynamických teplot T je shodný. Závislost c_{pi} na teplotě se pro mnoho látek udává v odborné literatuře.^{*)} Při řešení na počítači se využívá databázi fyzikálně-chemických vlastností látek. Tabelované údaje se uvádějí např. v lit. [H1], [P2], [R1], [Š1], [Š2].

Příkladem zpracování dat je regresní vztah

$$c_{pi} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 \quad (10-5)$$

pro molární tepelnou kapacitu při konstantním tlaku pevných látek, kapalin a plynů. Změnu molární entalpie látky i s teplotou při přechodu ze stavu 1 do stavu 2 pak vyjadřuje integrál

^{*)} Střední hodnoty tepelných kapacit vztažených na jednotkový objem pro některé plyny při 0,1 MPa v rozsahu teplot 0 až 3000 °C obsahují tabulky ve skriptu [P1].

$$h_{i2} - h_{i1} = \int_{T_1}^{T_2} (a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3) dT = [a_i + b_i (T_1 + T_2)/2 + c_i (T_1^2 + T_1 T_2 + T_2^2)/3 + d_i (T_1^3 + T_1^2 T_2 + T_1 T_2^2 + T_2^3)/4] (T_2 - T_1) = \{a_i + b_i (T_1 + T_2)/2 + c_i [(T_1 + T_2)^2 - T_1 T_2]/3 + d_i [(T_1 + T_2)^2 - 2T_1 T_2] (T_1 + T_2)/4\} (T_2 - T_1) \quad (10-6)$$

Hodnotu $\langle c_{pi} \rangle$ z rovn. (10-4) vyjadřuje obsah hranaté závorky za druhým rovnítkem a obsah složené závorky za třetím rovnítkem v rovn. (10-6). Zjednodušený výpočet střední hodnoty tepelné kapacity je dosažení aritmetické střední hodnoty mezi integrálu do regresního vztahu, tj. předpoklad

$$\langle c_{pi} \rangle = c_{pi}(\langle T \rangle) \quad (10-7)$$

kde

$$\langle T \rangle = (T_1 + T_2) / 2 \quad (10-8)$$

Obdoba rovnice (10-5) je:

$$h_{i2} - h_{i1} = (a_i + b_i \langle T \rangle + c_i \langle T \rangle^2 + d_i \langle T \rangle^3) (T_2 - T_1) \quad (10-9)$$

Tento vztah platí přesně pro $c_i = d_i = 0$. Případná chyba plyne z porovnání vztahů (10-5) a (10-8). Obdobného zjednodušení lze samozřejmě použít pro jiné tvary závislosti c_p a c_p na teplotě (viz např. tab. VII.B či XVIIA-1).

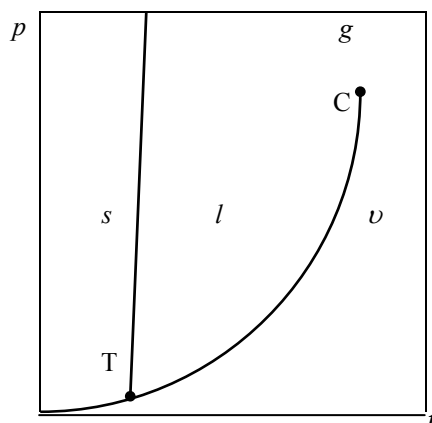
Závislost měrné tepelné kapacity při konstantním tlaku na teplotě ve formě nomogramu udává obr. VII-1 pro plyny a páry a obr. VII-2 pro kapaliny. Pro kapalnou vodu a rovnovážnou vodní páru jsou uvedeny hodnoty c_{pi} v závislosti na teplotě v tab. II-2 a pro tlak 101,3 kPa lze hodnoty pro vodní páru zjistit z tab. XVIIA-1 nebo z obr. VII-1. Hodnoty c_{pi} suchého vzduchu při tlaku 101,3 kPa jsou obsaženy v tab. III-1 a popisuje je rovn. (III-1) v tab. IIIB.

Jako příklad uplatnění entalpie skupenské změny vyjádříme změnu měrné entalpie při přechodu z kapalného skupenství při teplotě t_1 a při konstantním tlaku p , jemuž odpovídá teplota varu kapaliny (rovnovážná teplota) t_2 , do parního skupenství při teplotě t_3 :

$$h_g(t_3) - h_l(t_1) = \int_{t_1}^{t_2} c_{pl} dt + \Delta h_{lg}(t_2) + \int_{t_2}^{t_3} c_{pg} dt \quad (10-10)$$

Symbolem Δh_{lg} jsme označili měrnou výparnou entalpii. Obdobný vztah platí pro molární entalpie. Když nebereme v úvahu vliv tlaku, jsou možné další varianty výpočtu. Volíme-li $t_2 = t_1$, kapalina se odpaří při původní teplotě a zahřívá se pouze pára, při volbě $t_3 = t_2$ se kapalina myšleně zahřeje na teplotu páry a pak se odpaří. Častější je první varianta, protože dat pro c_{pg} je v literatuře více. Hodnoty měrné výparné entalpie vody jsou obsaženy v tab. II-1 a jsou

vyjádřeny rovn.(II-4) v tab.IIB. Závislost molární výparné entalpie některých dalších látek na teplotě se dá počítat z rovnice (IX-1), jejíž konstanty jsou uvedeny v tab. IX-1.



Obr.10-1. Závislost tlaku na teplotě při fázové rovnováze čisté látky (T-trojný,C-kritický bod)

Molární či měrná výparná entalpie se dá přibližně odhadnout z hodnoty při jiné teplotě Watsonovým vzorcem

$$\Delta h_{lg2} / \Delta h_{lg1} = \Delta h_{lg2} / \Delta h_{lg1} = [(t_k - t_2) / (t_k - t_1)]^{0,38} \quad (10-11)$$

kde t_k je kritická teplota uvažované látky. Teplota se dosazuje v rozmezí od trojného do kritického bodu. Rovnice je méně přesná pod normálním bodem varu.

Jestliže existují vedle sebe dvě skupenství, vyjadřuje se podíl určité fáze ve směsi např. jejím hmotnostním zlomkem. Tak třeba tzv. suchost mokré páry x_g je hmotnostní zlomek parní fáze v heterogenní směsi s kapalinou

$$x_g \equiv m_g / (m_g + m_l) \quad (10-12)$$

kde index g označuje páru a index l kapalinu. Za předpokladu aditivity objemů platí pro objem směsi V :

$$V \equiv m v = V_g + V_l = m_g v_g + m_l v_l \quad (10-13)$$

Zde označuje symbol v měrný objem a $m = m_g + m_l$ hmotnost směsi. Protože platí $v \rho = 1$, z rovnice dostáváme:

$$1 / \rho = (x_g / \rho_g) + (1 - x_g) / \rho_l \quad (10-14)$$

Pro měrnou entalpii mokré páry h platí

$$h = x_g h_g + (1 - x_g) h_l = x_g \Delta h_{lg} + h_l = h_g - (1 - x_g) \Delta h_{lg} \quad (10-15)$$

Aby bylo možno určit, v jakém skupenství látka existuje při dané teplotě a tlaku, je třeba znát závislost jejího tlaku na teplotě při fázové rovnováze. Ta je znázorněna v obr.10-1 pro rovnováhu mezi dvojicemi fází (*s*-pevná fáze, *l*-kapalina, *v*-pára, *g*-plyn) čisté látky. Každou křivku je možno vyjádřit rovnicí nebo tabelovanými údaji. Data pro vodu jsou v tab. II-1 a II-4. Koeficienty empirické závislosti hodnot $\ln p_i$ na teplotě pro některé další látky jsou v tab. X.

10.1.1.2 Tabelované hodnoty entalpií

Např. pro vodu a amoniak existují tabulky hodnot měrné či molární entalpie v závislosti na teplotě a tlaku.^{*)} To velmi usnadňuje řešení bilance entalpie, do níž se dosazují přímo hodnoty z tabulky. Tak např. hodnoty rovnovážné měrné entalpie kapalně vody a vodní páry v závislosti na teplotě obsahuje tab. II-1. Referenční stav pro tabelované údaje je stav kapalně vody při 0 °C.

Vedle tabelovaných hodnot měrných či molárních entalpií čistých látek se používá rovnice pro jejich výpočet [např. pro vodu rovn.(II-3) v tab.IIB] nebo jejich grafického znázornění, např. diagramu závislosti měrné entalpie látky na její měrné entropii používaného při výpočtech chladicích zařízení (viz skriptum [N2], str. 302).

10.1.2 Entalpie směsi

Obvyklé vyjádření měrné či molární entalpie směsi je zápis pro ideální směs spolu s korekcí na neidealitu, tzv. směšovací entalpií.^{**)} Tak pro měrnou entalpii směsi dostáváme

$$h = \sum_{i=1}^I x_i (h_i - h_{i0}) + \Delta h_{\text{mix}} \quad (10-16)$$

Zde značí symbol h_i měrnou entalpii čisté složky *i* při teplotě, tlaku a skupenství směsi, h_{i0} měrnou entalpii složky *i* v jejím referenčním stavu a x_i hmotnostní zlomek složky *i*. Rozdíl ($h_i - h_{i0}$) je změna měrné entalpie čisté složky *i* při přechodu z referenčního stavu do stavu při teplotě, tlaku a skupenství směsi a určíme ji postupem uvedeným v předešlém oddílu. Veličina Δh_{mix} je měrná směšovací entalpie směsi, tj. rozdíl mezi skutečnou hodnotou měrné entalpie směsi a hodnotou spočtenou z údajů pro čisté složky. Obvykle se směšovací entalpií míní izotermní změna entalpie vlivem smísení složek stejného skupenství jaké má výsledná směs. Má-li před smísením složka jiné skupenství než kapalný roztok, používá se názvu rozpouštěcí entalpie

^{*)} Údaje pro NH₃ a H₂O jsou např. ve skriptu [P1].

^{**) Z termodynamiky známé vyjádření pomocí parciálních molárních či měrných entalpií má nevýhodu v nedostatku dat.}

(rozpuštění plynu nebo pevné fáze). Hodnoty směšovací entalpie jsou nevýznamné ve směsích plynů a par a v mnohých kapalných směsích organických látek. V tab. VIII je uvedena měrná integrální entalpie rozpouštění některých látek ve vodě. Označíme-li rozpuštěnou látku symbolem A a vodu symbolem B, platí pro měrnou entalpii roztoku látky A ve vodě

$$h = x_A (h_A - h_{A0}) + x_B (h_B - h_{B0}) + x_A \Delta h_{\text{mix},A} \quad (10-17)$$

kde $\Delta h_{\text{mix},A}$ je měrná integrální entalpie rozpouštění složky A vztažená na jednotkovou hmotnost této složky. Představuje energii, kterou je nutné přivést či odvést, aby proběhlo izotermně smíšení 1 kg rozpouštěné složky s takovým množstvím vody, aby vznikl roztok daného složení.

Závislost hodnoty měrné či molární entalpie některých binárních směsí na koncentraci jedné ze složek obvykle při konstantním tlaku a podmínce fázové rovnováhy je tabelována např. v lit. [P2].

Vedle tabulek existují grafy závislosti měrné či molární entalpie binárních směsí na koncentraci jedné ze složek při konstantním tlaku, tzv. entalpické diagramy (viz např. skriptum [M1] či obr. III-1 v [H1]). Diagramy umožňují názorné řešení úloh a poskytují je rychle, ale jejich přesnost je omezená. Hodí se ke kontrolním výpočtům.

Změna entalpie provázející přeměnu výchozích látek na produkty chemické reakce při konstantní teplotě a tlaku se nazývá reakční entalpie. Její hodnoty jsou pro některé reakce tabelovány. V tabulkách je udáno, při jaké teplotě, tlaku a jakém skupenství reagujících látek data platí. Obvykle se molární reakční entalpie Δh_r počítá z tabulkových hodnot molárních slučovacích entalpií Δh_{fi} či molárních spalných entalpií Δh_{ci} reagujících složek podle vzorců (viz např. skriptum [M1], str.217):

$$\Delta h_r = \sum_{i=1}^I \nu_i \Delta h_{fi} = - \sum_{i=1}^I \nu_i \Delta h_{ci} \quad (10-18)$$

Zde značí ν_i stechiometrický koeficient složky i účastnící se chemické reakce. Jeho hodnota pro reakční produkty je kladná, pro výchozí látky je záporná. Běžně jsou tabelována data při teplotě 25 °C.

Molární reakční entalpie ideální směsi při konstantním tlaku p se dá přepočítat na jinou teplotu T a skupenství φ podle vzorce

$$\begin{aligned} \Delta h_r(T_2, p, \varphi_2) - \Delta h_r(T_1, p, \varphi_1) = \\ = \sum_{i=1}^I \nu_i \left(\int_{T_1}^{T(p)} c_{p, \varphi_1} dT + \Delta h_{i, \varphi_1, \varphi_2} [T(p)] + \int_{T(p)}^{T_2} c_{p, \varphi_2} dT \right) \end{aligned} \quad (10-19)$$

Pokud není významný vliv tlaku ani vliv směšování, dá se entalpie reakční směsi vyjádřit takto:

$$H = \langle C_p \rangle (t - t_0) + \Delta h_{r0} \xi = \sum_{i=1}^I n_i \langle c_{pi} \rangle (t - t_0) + \Delta h_{r0} \xi \quad (10-20)$$

kde střední tepelné kapacity při konstantním tlaku vztažené na teplotní interval $\langle t_0; t \rangle$ je pro směs $\langle C_p \rangle$ a pro složku i $\langle c_{pi} \rangle$, Δh_{r0} je molární reakční entalpie v referenčním stavu a ξ rozsah reakce^{*)}.

10.2 Bilancování entalpie

Z výkladu materiálové bilance je známo, že pro určitý dílčí systém, který je obsažen v bilancovaném systému, je počet nezávislých materiálových bilancí roven počtu složek v dílčím systému. Naproti tomu tentýž dílčí systém popisuje pouze jedna bilance entalpie. Ta se od materiálové bilance liší mimo jiné tím, že členy materiálové bilance jsou přímo měřitelné veličiny, tj. toky proudů a koncentrace složek, kdežto hodnoty entalpie v entalpické bilanci je nutné z měřitelných veličin vypočítat, jak je uvedeno v odd.10.1.

Bilance entalpie vznikla zjednodušením bilance energie (viz skriptum [N2], str.294) a pokud není významný zdrojový člen představující přeměnu jiných forem energie, dá se zapsat ve tvaru

$$\sum_{j=1}^{J_{\text{VSTUP}}} \dot{H}_j + \dot{Q} = \sum_{j=1}^{J_{\text{VYSTUP}}} \dot{H}_j + \frac{dU_s}{d\tau} \quad (10-21)$$

Veličina $\dot{H}_j$ představuje tok entalpie proudu j a $dU_s / d\tau$ je rychlost akumulace vnitřní energie bilancovaného dílčího systému. Veličina $\dot{Q}$ je výsledný tepelný příkon systému, tj. rozdíl mezi příkonem a výkonem. Pro kapaliny a pevné látky lze obvykle předpokládat $dU_s = dH_s$ (viz úlohy 10-12 a 10-13). Tok entalpie se rozepisuje pomocí měrné či molární entalpie [viz rovnici (10-1)] a ta se vyjádří některým ze vztahů uvedených v předešlém oddílu. Tak např. pro jeden vstupní a jeden výstupní proud a měrné entalpie se při ustáleném stavu redukuje rovnice (10-21) na tvar

^{*)} *Rozsah reakce* je chemickou reakcí vzniklé nebo zaniklé látkové množství libovolné reagující složky i , n_{ir} , normalizované jejím stechiometrickým koeficientem

$$\xi \equiv n_{ir} / \nu_i \geq 0$$

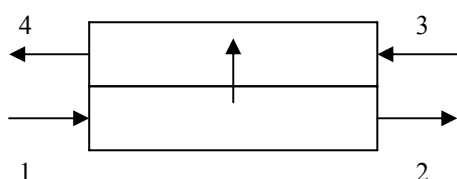
kde n_{ir} se vyjádří z bilance složky i . V průtočném reaktoru při ustáleném stavu je to rozdíl mezi výstupem a vstupem látkového množství složky, ve vsádkovém reaktoru je to rozdíl mezi látkovým množstvím složky i v libovolném stadiu a na počátku reakce. Pro nereagující látky je $\xi = 0$.

$$\dot{m}_1 h_1 + \dot{Q} = \dot{m}_2 h_2 \quad (10-22)$$

Tuto rovnici uplatníme na dvě tekutiny A a B procházející tepelným výměníkem. Na obr. 10-2 je bilanční schéma tepelného výměníku při protiproudu. Při ustáleném stavu platí podle rovn. (10-22):

$$\dot{m}_{A1} h_{A1} = \dot{m}_{A2} h_{A2} + \dot{Q}$$

$$\dot{m}_{B3} h_{B3} + \dot{Q} = \dot{m}_{B4} h_{B4}$$



Ve výměníku zůstává hodnota toku tekutiny konstantní, proto

$$\dot{m}_{A1} = \dot{m}_{A2} = \dot{m}_A ; \dot{m}_{B3} = \dot{m}_{B4} = \dot{m}_B$$

Z rovnic bilance a hmotnostních toků nakonec pro tepelný výměník dostáváme:

$$\dot{Q} = \dot{m}_A (h_{A1} - h_{A2}) = \dot{m}_B (h_{B4} - h_{B3}) \quad (10-23)$$

Obr. 10-2. Bilanční schéma tepelného výměníku při protiproudu

Řešením rovnice se určí např. neznámá výstupní teplota proudu nebo hodnota toku proudu potřebná k dosažení požadované změny teploty. Bilance entalpie je obecně nelineární rovnice vzhledem k teplotě. Na lineární rovnici se redukuje pouze tehdy, když jsou teploty všech proudů předem známy. Jinak je tedy třeba řešit rovnici iteračně. Je-li neznámá nejen teplota ale též složení nebo množství proudu, řeší se současně s entalpickou bilancí materiálová bilance.

Podobně jako materiálová bilance je také bilance entalpie homogenní a proto lze libovolně volit základ výpočtu a je-li to výhodné, měnit jej i během výpočtu (vedle toku materiálového může být základem výpočtu i tepelný tok).

Další podstatnou vlastností bilance entalpie je možnost z ní eliminovat některý z proudů vhodnou volbou referenčního stavu entalpie a tak zjednodušit výpočet. Používají-li se však tabelované hodnoty entalpií či reakčních entalpií, může být výhodnější volit za referenční stav ten, který mají údaje v tabulce, aby nebylo nutné je přepočítávat. Tak např. pracuje-li se s parními tabulkami, volí se obvykle teplota referenčního stavu 0 °C.

Při řešení úloh na počítači je výhodné zahrnout do entalpie složky její slučovací entalpii. Je-li nevýznamná směšovací entalpie, dá se molární tok entalpie proudu zapsat jako

$$\dot{H}_j = \sum_{i=1}^I \dot{n}_{ij} [\Delta h_{fi0} + (h_{ij} - h_{i0})] \quad (10-24)$$

kde je Δh_{fi0} -molární slučovací entalpie, h_{i0} -molární entalpie složky i v referenčním stavu tabelovaných hodnot slučovacích entalpií, h_{ij} molární entalpie a $\dot{n}_{ij}$ - tok látkového množství složky i v proudu j . Pro nereagující složky odpadají z bilance členy s Δh_{fi0} (vstup=výstup).

Bilance entalpie pro systém, ve kterém probíhá B chemických reakcí, má podle rovnice (10-21) po dosazení z rovn.(10-24) a (10-18) tvar:

$$\sum_{j=1}^{J_{\text{VSTUP}}} \sum_{i=1}^I \dot{n}_{ij} (h_{ij} - h_{i0}) + \dot{Q} = \sum_{b=1}^B \dot{\xi}_b \Delta h_{rb0} + \sum_{j=1}^{J_{\text{VYSTUP}}} \sum_{i=1}^I \dot{n}_{ij} (h_{ij} - h_{i0}) + \frac{dU_s}{d\tau} \quad (10-25)$$

Veličina R_b extensivní rychlost b -té reakce. Podle rovn.(10.4-2,4) ve skriptu [M1] je při dokonalém míchání

$$R_b = d\xi_b / d\tau = r_b V_s \quad (10-26)$$

Zde je r_b rychlost b -té reakce a V_s je objem směsi v reaktoru. Z materiálové bilance reakční směsi plyne vyjádření entalpické bilance koncentracemi. Úprava rovnice (10-25) pro jednotlivé typy chemických reaktorů je v úvodu ke kap. 22 tohoto skriptu a v odd. 10.5 skriptu [M1].

Z rovnice (10-25) se dá odvodit tvar bilance entalpie s fiktivními proudy. Jako nejjednodušší příklad mějme ustálený děj, jednu reakci, jeden vstupní a jeden výstupní proud. Označíme fiktivní proud představující reaktanty (výchozí látky) indexem R a produkty indexem P a platí

$$\dot{n}_1 h_1 + \dot{n}_p h_p + \dot{Q} = \dot{n}_2 h_2 + \dot{n}_R h_R \quad (10-27)$$

Molární entalpie reálných proudů 1 a 2 pak neobsahují molární slučovací entalpie a molární entalpie fiktivního proudu j se počítá ze vzorce (viz skriptum [M1], str.304)

$$h_j = -\sum_{i=1}^I x_{ij} \Delta h_{fi0} = \sum_{i=1}^I x_{ij} \Delta h_{ci0} \quad (10-28)$$

tj. vyjadřují se pomocí slučovacích či spalných molárních entalpií složek obsažených ve fiktivním proudu. Index 0 značí referenční stav tabelovaných hodnot. Pro molární zlomek složky k fiktivního proudu j a pro tok látkového množství fiktivních proudů platí

$$x_{kj} = v_{kj} / \sum_{i=1}^I v_{ij} \quad ; \quad \dot{n}_R = -R \sum_{i=1}^{I_R} v_i \quad ; \quad \dot{n}_P = R \sum_{i=1}^{I_P} v_i \quad (10-29)$$

Další informace o řešení bilancí lze najít v kapitole 1.

B Úlohy

U10-1: Určete tlak, hustotu, měrnou entalpii a měrnou vnitřní energii mokré vodní páry, jejíž suchost je 0,6 a teplota 190 °C. K výpočtu použijte tabulky vlastností nasycené (rovnovážné) vodní páry a kapalné vody.

Výsledek: Mokrý vodní pára o suchosti 0,6 a teplotě 190 °C má tlak 1,2542 MPa, hustotu 10,60 kg m⁻³, měrnou entalpii 1995 kJ kg⁻¹ a měrnou vnitřní energii 1876 kJ kg⁻¹.

U10-2: Vypočtete hodnotu měrné entalpie nasycené (rovnovážné) vodní páry, jejíž teplota je 150 °C, vzhledem k referenčnímu stavu v tab.II-1 v [H1]. K výpočtu použijte z části II-B tabulek

a) rovnici (II-3) pro výpočet měrné entalpie rovnovážné páry,

b) rovnici (II-8) k výpočtu hodnoty měrné tepelné kapacity kapaliny a z ní vypočtete změnu měrné entalpie vody při zahřátí od 0 do 150 °C. Výsledky porovnejte s hodnotou v tab. II-1.

Výsledek: Hodnota měrné entalpie rovnovážné vodní páry je podle výpočtu (a) 2745,9 kJ kg⁻¹ a podle (b) 2745,7 kJ kg⁻¹. Tabelaovaná hodnota je 2746,4 kJ kg⁻¹.

U10-3: Jaká je hmotnost a entalpie 0,6 m³ vodní páry, která má suchost 80%, při tlaku 0,4 MPa. Hodnotu entalpie vztáhněte k referenčnímu stavu tab.II-1 a jejich údajů použijte k výpočtu.

Výsledek: Hmotnost vodní páry je 1,62 kg a entalpie 3,75 MJ.

U10-4: Je třeba zjistit vlhkost mokré vodní páry, která má tlak 0,275 MPa. Pro stanovení vlhkosti se pára při tomto tlaku uváděla po jistou dobu do nádrže obsahující 0,1 m³ vody o původní teplotě 10°C. Zjistilo se, že teplota vody na konci pokusu byla 39,7 °C a přírůstek hmotnosti vody byl 5 kg. Předpokládejte, že systém nevyměňuje s okolím teplo a že veškerá parní fáze zkondenzuje.

Výsledek: Hmotnostní zlomek kapaliny v mokré páře je 0,0325.

U10-5: Vypočtete měrnou entalpii vlhkého vzduchu při tlaku 0,1 MPa, teplotě 80 °C a vlhkosti 0,05 kg na 1 kg suchého vzduchu. Referenční stav je při 0 °C, voda v kapalném a vzduch v plynném skupenství při tlaku 0,1 MPa. Měrnou entalpii vodní páry vypočtete jako v úloze U10-2a), měrnou entalpii suchého vzduchu spočtete ze závislosti c_p na teplotě v tabulkách [H1] odd..III.B.

Výsledek: Měrná entalpie vlhkého vzduchu je 202,7 kJ kg⁻¹.

U10-6: Z tabelované hodnoty měrné výparné entalpie vody při 90 °C odhadněte její hodnotu při a) 110 °C, b) 190 °C a srovnejte s údajem v parních tabulkách. Odhad proveďte z rovn.(II-4) v tabulkách a z rovnice (10-10).

Výsledek: Vypočtené údaje jsou sestaveny v tab.10-9.

Tabulka 10-1: Hodnoty měrné výparné entalpie vody

zdroj	$\Delta h_{lg\ 110} / \text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta h_{lg\ 190} / \text{kJ kg}^{-1}$
tabulky	2230	1978
rovn.(II-4)	2230	1977
rovn. (10-10)	2220	1936

U10-7: Plynná směs vodíku a benzenu obsahuje 40 mol.% benzenu, má teplotu 400 °C a tlak 0,1013 MPa. Jaká je hodnota molární entalpie směsi, je-li referenční stav složek plynné skupenství při 200 °C a při tlaku směsi.

Výsledek: Směs má molární entalpii $15,64 \cdot 10^3 \text{ kJ kmol}^{-1}$.

U10-8: Vypočtete molární entalpii roztoku 2 mol.% CaCl_2 ve vodě při teplotě 25 °C vzhledem k referenčnímu stavu čistých složek při teplotě 0 °C, voda v kapalném, CaCl_2 v pevném skupenství. Střední hodnota měrné tepelné kapacity vody je $4,2 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Výsledek: Molární entalpie roztoku je $330,3 \text{ kJ kmol}^{-1}$.

U10-9: Spálením 1 kg uhlí se vyrobí 8 kg suché nasycené vodní páry tlaku 1,2 MPa. Teplota vody vstupující do kotle je 40 °C. Kolik nasycené páry při tlaku 1,6 MPa by se získalo spálením 1 kg uhlí, kdyby voda přivedená do kotle měla teplotu 10 °C?

Výsledek: Spálením 1 kg uhlí by z vody 10 °C teplé vzniklo 7,6 kg rovnovážné páry o tlaku 1,6 MPa.

U10-10: Je třeba zahřívát 300 kg h^{-1} vody o tlaku 5 bar z 50 na 150 °C v tepelném výměníku suchou nasycenou (rovnovážnou) vodní párou o tlaku 10 bar. Kondenzát je v rovnováze s párou. Určete potřebný hmotnostní tok topné páry.

Výsledek: K zahřívání je třeba 63 kg h^{-1} suché nasycené vodní páry.

U10-11: V tepelném výměníku se má ohřívát 10 kg s^{-1} suchého vzduchu při tlaku 0,1013 MPa z teploty 15 °C na 80 °C kondenzující vodní párou. Jaký bude potřebný hmotnostní tok v kg h^{-1} nasycené (rovnovážné) vodní páry, která má suchost 90%, tlak 0,15 MPa a při tomto tlaku kondenzuje? Předpokládá se, že se kondenzát odvádí při teplotě kondenzace. K výpočtu měrné tepelné kapacity suchého vzduchu použijte vzorce uvedeného v odd.III.B skriptu [H1].

Výsledek: Spotřeba topné vodní páry je $1,18 \cdot 10^3 \text{ kg h}^{-1}$.

U10-12: Parní kotel obsahuje 7 m^3 kapalné vody a 5 m^3 nasycené vodní páry při tlaku $0,4 \text{ MPa}$. Za jakou dobu se zvýší, při uzavřených ventilech, tlak v kotli na $1,6 \text{ MPa}$, je-li příkon do kotle $18 \cdot 10^3 \text{ kJ min}^{-1}$. Jaké chyby bychom se dopustili, kdybychom teoreticky správnou akumulaci vnitřní energie nahradili akumulací entalpie?

Výsledek: Tlaku $1,6 \text{ MPa}$ se dosáhne po době $1,56 \text{ h}$. Zamění-li se vnitřní energie entalpií, je vypočtená doba $1,57 \text{ h}$, odchylka je $0,6\%$.

U10-13: Tlakový zásobník objemu 150 m^3 obsahuje směs vodní páry a kapalné vody, které jsou v rovnováze při tlaku $0,1 \text{ MPa}$. Objem kapaliny je 1 m^3 . Kolik kg nasycené (rovnovážné) vodní páry, která má tlak 1 MPa , se do něj vejde, jestliže se na konci adiabaticky provedeného procesu tlaky vyrovnají a dosáhne se rovnováhy mezi kapalnou vodou a její párou.

Výsledek: Do zásobníku je možné uložit 780 kg nasycené páry, která má tlak 1 MPa .

U10-14: Do odparky se přivádí 100 kg h^{-1} vodného roztoku $10 \text{ hmotn.}\%$ soli při $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Při tlaku v odparce má roztok teplotu varu $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Do topné soustavy odparky přichází 50 kg h^{-1} suché nasycené (rovnovážné) páry, která má tlak $0,5 \text{ MPa}$. Je-li měrná tepelná kapacita rozpuštěné látky $2 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a hodnota rozpouštěcí entalpie je nevýznamná, vypočtete složení a množství produkovaného roztoku.

Výsledek: Vzniká $55,6 \text{ kg h}^{-1}$ roztoku obsahujícího $18 \text{ hmotn.}\%$ rozpuštěné látky.

U10-15: V chladiči se ochlazuje směs ethylénu a vodní páry z $200 \text{ }^\circ\text{C}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ chladicí vodou při protiproudu. Protože při chlazení vodní pára částečně kondenzuje, mění se podél výměníku složení plynné fáze. Tlak plynu je $1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Ochlazený plyn je nasycen vodní párou a v kondenzátu, který má stejnou teplotu, považujte ethylén za nerozpustný. Hmotnostní tok horkého plynu je 1200 kg h^{-1} a z toho je 200 kg h^{-1} vodní páry. Vypočtete spotřebu chladicí vody, která se ohřívá z $15 \text{ }^\circ\text{C}$ na $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Tepelné ztráty do okolí zanedbejte.

Výsledek: Spotřebuje se $3,0 \text{ tun}$ chladicí vody za hodinu.

U10-16: K zahřívání proudu kyslíku při podmínkách uvedených v příkladu P10-3(1) se místo vodní páry používá páry benzenu při teplotě $250 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku $0,35 \text{ MPa}$. Jaký bude potřebný hmotnostní tok benzenu v kg h^{-1} , jestliže z výměníku odchází jako rovnovážná kapalina?

Výsledek: Hmotnostní tok benzenu je 849 kg h^{-1} .

10-17: Do absorbéru se přivádí $2,25 \text{ kg s}^{-1}$ čisté vody, do které se pohlcuje chlorovodík ze vzduchu. Množství směsi HCl se vzduchem je 5 kg s^{-1} , koncentrace HCl je $18 \text{ obj.}\%$. Požaduje se, aby z absorbéru odcházela kyselina chlorovodíková obsahující $30 \text{ hmotn.}\%$ HCl . Vzhledem k tomu, že absorpce HCl do vody je exotermní, udržuje se konstantní

teplota 25 °C chlazením absorbéru vodou. Jaký musí být hmotnostní tok chladicí vody v kg s^{-1} , jestliže se ohřívá z 12 °C na 20 °C. Zanedbejte odpařování vody při průchodu absorbérem. Integrální měrná entalpie rozpouštění HCl ve vodě se dá při 25 °C vyjádřit v závislosti na hmotnostním zlomku HCl ve vodném roztoku, x , vztahem

$$-\Delta h_{\text{mix}} = 2189 x - 1574 x^2 \quad \text{kJ kg}^{-1}$$

Výsledek: Spotřebuje se $49,4 \text{ kg s}^{-1}$ chladicí vody.

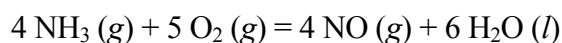
U10-18: Určete molární zlomek CO_2 rozpuštěného ve vodě, stýkají-li se plynné spaliny s vodou při souproudu. Plyn přichází do absorbéru při teplotě 90 °C, voda při 15 °C, kontakt je adiabatický, při tlaku 1,8 MPa. Plyn lze považovat za směs 20 mol.% CO_2 a 80 mol.% N_2 . Přiváděná voda neobsahuje CO_2 , rozpustnost N_2 je zanedbatelná. Na 1 kmol přiváděného plynu připadá 5 kmol vstupující vody. Kolik % původního CO_2 se absorbuje, jestliže se předpokládá, že odcházející plyn je ve fázové rovnováze s odcházející kapalinou? Integrální molární rozpouštěcí entalpie CO_2 ve vodě je při podmínkách absorpce $19,9 \text{ J mol}^{-1}$ (vztaženo na 1 mol roztoku). Předpokládá se, že koncentraci vodní páry v odcházejícím plynu je možné zanedbat a první odhad výstupní teploty je 20 °C.

Výsledek: Molární zlomek CO_2 ve vytékajícím roztoku je $2,32 \cdot 10^{-3}$ a rozpustí se 5,8 % z přiváděného CO_2 .

U10-19: Rovnovážnou destilací se má obsah methanolu ve vodě snížit z 30 mol.% na 20 mol.%. Kolik energie se spotřebuje na 1 kmol původního roztoku, je-li jeho teplota 30 °C? Jaké bude látkové množství a složení vzniklých fází, předpokládá-li se rovnovážný stupeň. Destiluje se při tlaku 0,1013 MPa.

Výsledek: Je třeba dodat $8,03 \cdot 10^3 \text{ kJ}$, vznikne 0,265 kmol páry a 0,735 kmol zbytku. Pára obsahuje 57,7 mol.% methanolu.

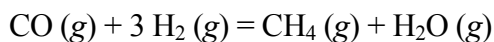
U10-20: Pro reakci



při teplotě 25 °C a tlaku 0,1013 MPa je hodnota molární reakční entalpie $\Delta h_r = -1,092 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vypočtěte hodnotu Δh_r , je-li teplota 920 °C a voda v parním skupenství.

Výsledek: Hodnota molární reakční entalpie je -823 kJ mol^{-1} .

U10-21: Vypočtěte hodnotu molární reakční entalpie ve standardním stavu pro reakci



z tabelovaných hodnot molárních slučovacích entalpií.

Výsledek: Hodnota molární reakční entalpie je $-206,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ při 298 K.

U10-22: Kolik tun suché, rovnovážné vodní páry o teplotě 120 °C lze teoreticky získat kvantitativním spálením 1 tuny síry v proudu stechiometricky potřebného množství vzduchu na oxid siřičitý. Teplota vstupující kapalné vody a páry síry je 25 °C, teplota vystupujícího plynu je 400 °C.

Výsledek: Teoreticky lze vyrobit 2,85 tun požadované vodní páry.

U10-23: Methanol se přivádí při teplotě 675 °C a tlaku 0,1 MPa do adiabatického reaktoru, kde se z 25% přeměňuje dehydrogenací na formaldehyd podle reakce



Vypočtete teplotu plynu vystupujícího z reaktoru. Předpokládejte konstantní hodnoty molárních tepelných kapacit složek v daném rozsahu teplot uvedené v tabulce

Tabulka 10-2: Zadané hodnoty c_{pi}

složka i	CH ₃ OH	HCHO	H ₂
$c_{pi} / \text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$	71	50	29

Výsledek: Teplota vystupujícího plynu je 365 °C.

U10-24: Oxid dusnatý lze vyrábět parciální oxidací NH₃ vzduchem. Do reaktoru vstupuje NH₃ při 25 °C a vzduch předehřátý na 750 °C, konverze NH₃ je 90%. Jestliže nemá teplota na výstupu z reaktoru přesáhnout 920 °C, vypočtete, kolik energie je třeba odebrat na 1 mol vstupujícího NH₃, připadá-li 2,4 mol O₂ na 1 mol NH₃. Využijte rovnice (10-25) a výsledku úlohy U10-20.

Výsledek: Je třeba odebrat 78,4 kJ na 1 mol vstupujícího amoniaku.

Literatura

- H1 Holeček O.: *Chemickoingenýrské tabulky*. Skriptum, VŠCHT Praha 1997.
H2 Hlaváček V., Václavěk V., Kubiček M.: *Bilanční a simulační výpočty složitých procesů chemické technologie*. Academia, Praha 1979.

- M1 Míka V., Neužil L.: *Chemické inženýrství II*. Skriptum, VŠCHT Praha 1999.
- N1 Nekovář P.: *Difuzní procesy*. Skriptum VŠCHT, MON Praha 1988.
- N2 Neužil L., Míka V.: *Chemické inženýrství I*. Skriptum, VŠCHT, Praha 1998.
- P1 Panáček F.: *Návody k výpočtům z předmětu energetika*. Skriptum VŠCHT, SNTL Praha 1980.
- P2 Perry R.H., Green D.W., Maloney J.O.: *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill, New York 1984.
- R1 Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E.: *The Properties of Gases and Liquids*. 4.Ed., McGraw-Hill, New York 1987.
- Š1 Šesták J. a kol.: *Transportní a termodynamická data pro výpočet aparátů a strojního zařízení*. Skriptum ČVUT, Praha 1988.
- Š2 Šobr J., Novák J., Matouš J.: *Příklady z chemické termodynamiky IV*. Skriptum VŠCHT, Praha 1987.