

Slide
1

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Zavod za reakcijsko inženjerstvo i katalizu

Kolegij: Bilanca tvari i energije

Bilance energije

Dr. sc. Ana Vrsalović Presečki

1

Slide
2

ENERGIJA I KEMIJSKO INŽENJERSTVO

- Zadaća kemijskog inženjera je da na temelju praćenja energije koja ulazi u svaku procesnu jedinicu odredi ukupne energetske potrebe cijelog procesa.
- Kemijski inženjer će moći riješiti ovu zadaću samo onda ako zna napisati bilancu energije za svoj proces na sličan način kako je napisao bilancu tvari za svaki tok tvari u i iz procesa i njegovih pojedinih dijelova (jedinica).

2

Slide
3



Slide

4

Problemi koji se rješavaju pomoću bilanci energije

1. Koliko energije (energija/vrijeme) je potrebno da se prepumpa 1250 m³/h vode iz spremnika u procesnu jedinicu?
2. Koliko topline je potrebno dovesti da se 2000 kg vode pri 30 °C pretvori u paru pri 180 °C?
3. Smjesa ugljikovodika se destilira pri čemu nastaje kapljevita i parna faza za koje se može izračunati protok i sastav. Izvor topline je kondenzacija zasićene pare pri tlaku od 15 bara. Kojom brzinom se mora para dovesti u proces, da se prodestilira 2000 mol/h ulazne sirovine?
4. Jako egzotermna kemijska reakcija A→B se provodi u kontinuiranom reaktoru. Ako se ostvaruje 75 %-tna konverzija reaktanta A, kojom brzinom se toplina mora odvoditi iz reaktora da se u reaktoru održava stalna temperatura?

4

Slide

5

Problemi koji se rješavaju pomoću bilanci energije

5. Koliko ugljena mora sagorjeti svaki dan da se proizvede dovoljno topline za proizvodnju pare za pokretanje turbine, koja će proizvoditi električnu energiju za potrebe grada od 500 000 stanovnika?
6. Kemijski proces se sastoji od četiri reaktora, 25 pumpi, nekoliko kompresora, destilacijskih kolona, tankova s mješalicama, isparivača, filtarske preše i drugih separacijskih jedinica. Svaka jedinica ili stvara ili troši energiju u obliku rada ili topline.
 - a) Kako se može proces projektirati da se minimizira ukupna energetska potrošnja? (Na primjer: da li se energija oslobođena u jednom dijelu procesa može upotrijebiti u drugom dijelu procesa koji troši energiju?)
 - b) Kolike su ukupne energetske potrebe procesa i kolika će biti njihova cijena?

5

Slide

6

Osnovni pojmovi u bilancama energije

➤ Sustav

Veličine sustava

- ❖ Tlak
- ❖ Temperatura
- ❖ Energija

Stanje sustava

6

Slide
7

Osnovni pojmovi u bilancama energije

- **S u s t a v** je dinamička tvorevina koja u danoj okolini djeluje samostalno s određenom svrhom.
- U kemijskom inženjerstvu definiramo sustav kao proizvoljno specificiranu tvar koja se nalazi u procesu ili dijelu procesa odnosno procesnom uređaju na koji se usredotočujemo pri razmatranju.

7

Slide
8

Osnovni pojmovi u bilancama energije

- Sustav mora biti definiran prema okolini s granicama sustava.
- Sve što je izvan granica sustava naziva se okolina.

8

Slide
9

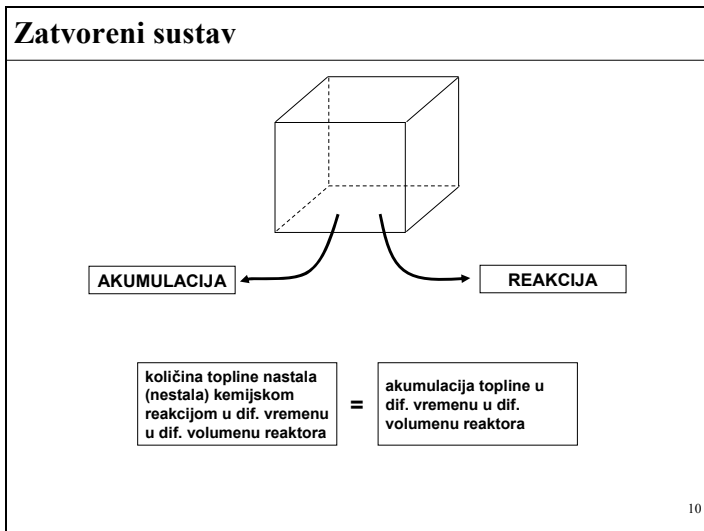
Osnovni pojmovi u bilancama energije

Podjela sustava prema prolazu tvari:

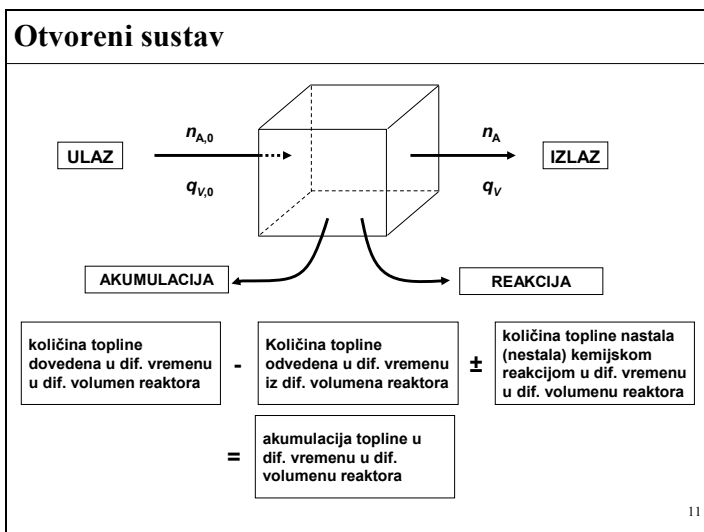
- **Zatvoren ili neprotočan** – nema prolaza tvari
- **Otvoren ili protočan** – tvar stalno prolazi kroz sustav.

9

Slide
10



Slide
11



Slide
12

Osnovni pojmovi u bilancama energije

- **V e l i č i n e** sustava su osobine odnosno svojstva sustava. To su značajke tvari koje možemo mjeriti kao npr. tlak, volumen i temperatura ili izračunati kao npr. neki oblici energije.
- **Ovise o uvjetima u sustavu u danom vremenu.**

12

Slide
13

Podjela veličina sustava

- **Ekstenzivne** (npr. masa i volumen) koje se mijenjaju s količinom tvari. Vrijednost ekstenzivnih veličina je jednaka njihovoj sumi u podsustavu.
- **Intenzivne** (npr. temperatura, tlak, gustoća) koje se ne mijenjaju s količinom tvari. Njihova vrijednost se ne adira.
 - **Specifične** (npr. specifični volumen, molarna entalpija), koje ne ovise o količini tvari.

13

Slide
14

Specifične veličine sustava

Specifične veličine sustava su intenzivne veličine dobivene dijeljenjem ekstenzivnih veličina s ukupnom masom ili množinom tvari.

Entalpija H [J] ⇒ ekstenzivna veličina

Promjena entalpije ΔH [J] ⇒ ekstenzivna veličina

molarna entalpija H_m [J/mol] ⇒ specifična veličina

specifična entalpija h [J/kg] ⇒ specifična veličina

14

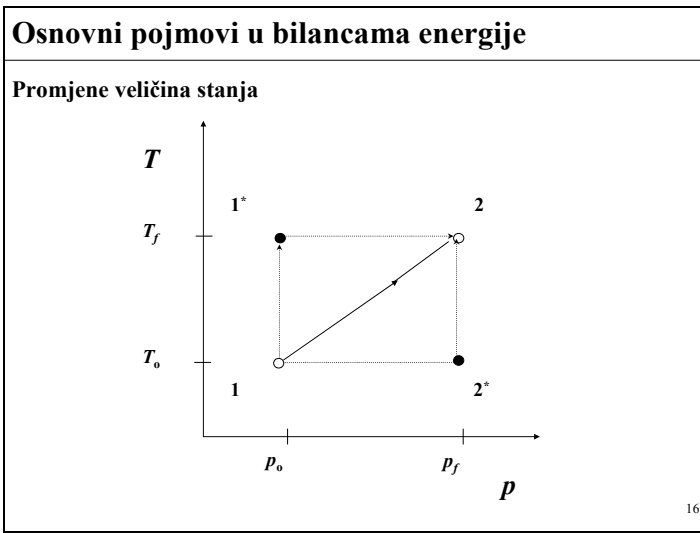
Slide
15

Specifične veličine sustava

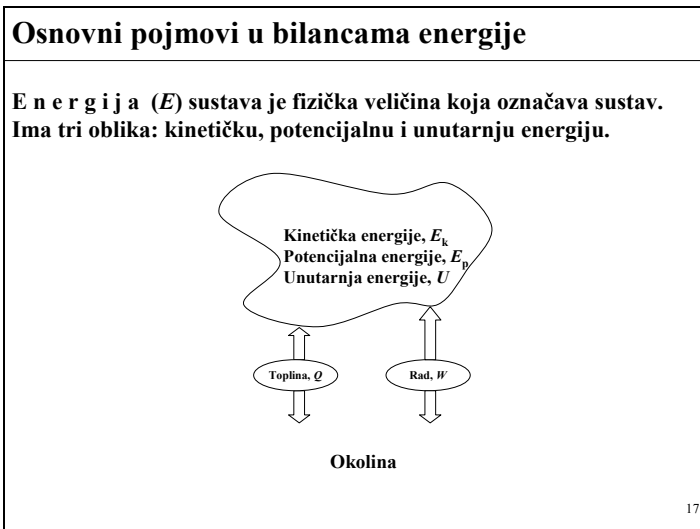
Stanje sustava (npr. agregatno stanje) je određeno s danim intenzivnim veličinama u danom vremenu i ne ovisi o obliku i konfiguraciji sustava niti o putu kojim tvar prelazi u neko drugo stanje.

15

Slide
16



Slide
17



Slide
18

Kinetička energije

K i n e t i č k a e n e r g i j a (E_k) je energija koju sustav posjeduje kada se kreće brzinom v u odnosu na površinu zemlje.

$$E_k = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$$

Primjer: Voda se pumpa iz spremnika u cijev unutarnjeg promjera 3 cm, volumnim protokom q_v = 0,001 m³ s⁻¹. Koliko se za to troši energije po kg vode?

18

Slide
19

Kinetička energija

Procesna shema:

Početno stanje Konačno stanje

Baza: 1 kg vode $E = E_k = 1 \text{ J/kg}$

19

Slide
20

Potencijalna energija

Potencijalna energija (E_p) je energija koju sustav posjeduje obzirom na gravitaciju i visinu u odnosu na površinu zemlje.

$$E_p = m \cdot g \cdot h$$

Primjer: Sirova nafta se pumpa brzinom 15 kg/s iz bušotine duboke 220 m u spremnik koji se nalazi 20 m iznad površine zemlje. Koliko će energije biti potrebno za pokretanje pumpe?

20

Slide
21

Potencijalna energija

Procesna shema:

Početno stanje Konačno stanje

Baza: 15 kg s⁻¹ nafte $E = E_p = 35300 \text{ J s}^{-1}$

21

Slide
22

Unutarnja energija

Termodinamička (unutarnja) energija (U) je posljedica gibanja molekula relativno prema centru mase sustava. To je makroskopska mjera molekulske, atomske i subatomske energije. Mora se izračunati iz drugih veličina.

$$U = E - (E_k + E_p)$$

22

Slide
23

Unutarnja energija

Specifična unutarnja energija:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \cdot dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \cdot dv$$

Specifični toplinski kapacitet pri stalnom volumenu:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

23

Slide
24

Unutarnja energija

Promjena specifične unutarnje energije:

$$u_f - u_0 = \int_{T_0}^{T_f} c_v \cdot dT$$

$$\Delta u = \int_{T_0}^{T_f} c_v \cdot dT$$

Treba zapamtiti da se može izračunati samo razlika unutarnje energije ili izračunati unutarnja energija u odnosu na referentno stanje, ali ne i apsolutna vrijednost unutarnje energije.

24

Slide
25

Entalpija

Entalpija (H) je oblik unutarnje energije koju posjeduje tvar kojoj se mijenja volumen.

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

25

Slide
26

Entalpija

Molar na entalpija:

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

Molarni toplinski kapacitet pri stalnom tlaku:

$$C_{p,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$$

26

Slide
27

Entalpija

Promjena molarne entalpije:

$$H_{m,f} - H_{m,0} = \int_{T_0}^{T_f} C_{p,m} dT$$

$$\Delta H_m = \int_{T_0}^{T_f} C_{p,m} dT$$

Treba zapamtiti da se može izračunati samo promjena entalpije ili izračunati entalpija u odnosu na referentno stanje, ali ne i apsolutna vrijednost entalpije.

27

Slide
28

Entalpija

Promjena molarne entalpije ovisi o početnom i konačnom stanju sustava:

Početno stanje sustava	Konačno stanje sustava
$\Delta H_{m,0} = H_{m,0} - H_{m,\text{ref}}$	$\Delta H_{m,f} = H_{m,f} - H_{m,\text{ref}}$

Ukupna promjena entalpije:

$$\Delta H_m = (H_{m,f} - H_{m,\text{ref}}) - (H_{m,0} - H_{m,\text{ref}})$$
$$\Delta H_m = H_{m,f} - H_{m,0}$$

28

Slide
29

Osnovni pojmovi u bilancama energije

Molarni toplinski kapacitet pri stalnom tlaku – specifična toplina je funkcija (polinomska) temperature:

$$C_{p,m} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3$$

29

Slide
30

Osnovni pojmovi u bilancama energije

Molarni toplinski kapacitet pri stalnom tlaku – specifična toplina je funkcija temperature:

T [K · 10 ³]	Cp,m [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
0.273	28.5
0.655	30.5
1.036	32.5
1.418	34.5
1.800	35.5

30

Slide
31

Osnovni pojmovi u bilancama energije

Kapljevine i krutine
 $C_{p,m} = C_{v,m}$

Idealni plinovi
 $C_{p,m} = C_{v,m} + R$

Voda
 $c_{p,m} = 4,184 \text{ kJ/(kg K)}$ (voda)

Organske otopine
 $C_{p,m} = k \cdot M_m^a$

31

Slide
32

Osnovni pojmovi u bilancama energije

T O P L I N A, Q

Toplina je dio ukupne energije koji prelazi ili prolazi granice sustava zbog temperaturne razlike između sustava i okoline.

Smjer izmjene je uvijek prema nižoj temperaturi.

Toplina je pozitivna kada s okoline prelazi na sustav, a negativna kada sa sustava prelazi na okolinu. Toplina se s okolinom može izmjeniti kondukcijom, konvekcijom ili radijacijom.

Toplina nije osobina (značajka) sustava.

32

Slide
33

Osnovni pojmovi u bilancama energije

R A D W

Rad je oblik energije koji prolazi granice sustava kao odgovor na neku pokretačku snagu.

Rad je pozitivan kada ga okolina vrši na sustav, a negativan kada sustav vrši rad na okolinu.

Rad nije osobina (značajka) sustava.

33

Slide
34

Osnovni pojmovi u bilancama energije

PRVI ZAKON TERMODINAMIKE

Temelj svih računanja koja se izvode pomoću bilanci energije je Zakon o održanju energije: Energija se ne može stvoriti iz ničega niti uništiti. Ovaj zakon se još naziva i prvi zakon termodinamike.

BILANCA ENERGIJE je primjena prvog zakona termodinamika na procese u kemijskoj i srodnim industrijama.

34

Slide
35

Osnovni pojmovi u bilancama energije

JEDINICE ENERGIJE

Temeljna jedinica energije je joule:

J (joule) = N · m

Joule je rad koji izvrši sila od 1 Newton-a kada se njeno hvatište pomakne za 1 metar u smjeru sile.

1 J = N · m = kg m² s⁻²
1 J = 0,23901 cal

35

Slide
36

Upotreba tablica s termodinamičkim podacima

Nije moguće znati apsolutnu vrijednost specifične unutarnje energije u procesnog materijala, ali je moguće odrediti promjenu one veličine, koja odgovara promjenama veličina stanja (temperature, tlaka i faza).

Kada je jedan puta određena promjena specifične termodinamičke (unutarnje) energije $\Delta u = \Delta U / m$ može se izračunati promjena specifične entalpije za istu promjenu stanja prema relaciji

$$\Delta h = \Delta u + \Delta(p \cdot v)$$

Dogovoreni način da se izmjerene promjene Δu i Δh prikažu tablično je biranje temperature, tlaka i agregatnog stanja kao referentnog stanja i zatim navođenja Δu ili Δh za promjene od ovog stanja do serije drugih stanja.

36

Slide
37

Tablica vodene pare*

Voda je radni medij pri operacijama koje se često upotrebljavaju u kemijskoj i srodnim industrijama. Ona se upotrebljava kao rashladni medij kada se procesna jedinica treba hladiti da se odvede određena količina topline koju generira sustav ili se upotrebljava za proizvodnju pare koja se koristi kao medij za zagrijavanje procesne jedinice ako je u sustav potrebno dovesti određenu količinu topline iz okoline.

Osobine vode i vodene pare su vrijednosti fizičkih veličina koje označuju svojstva vode. Posebno su prilagođene za praktičnu primjenu i složene su u termodinamičkim tablicama koje su standardne za strojarske i kemijske inženjere.

*K. Ražnjević, Termodinamičke tablice, Školska knjiga, Zagreb, 1975.

37

Slide
38

Tablica vodene pare*

Prema međunarodnom dogovoru kao referentna (temeljna) vrijednost u tablicama pare je uzeta unutarnja energija zasićene kapljevite faze vodene pare pri trojnoj točki vode ($p = 0,6112 \text{ kPa}$, $T = 0,01 \text{ °C}$) koja je jednaka nuli $u = h = 0 \text{ kJ/kg}$.

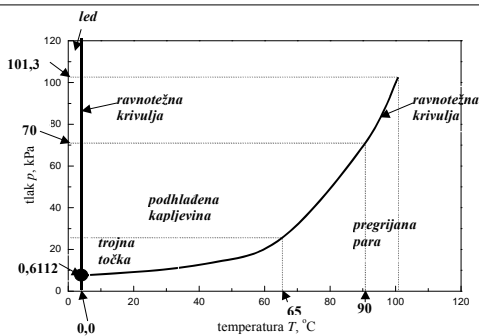
Referentno stanje u tablicama pare je trojna točka kapljevite vode. Ostale vrijednosti koje se nalaze u tablicama pare su izračunate pomoću jednadžbe stanja.

*K. Ražnjević, Termodinamičke tablice, Školska knjiga, Zagreb, 1975.

38

Slide
39

Tablica vodene pare*



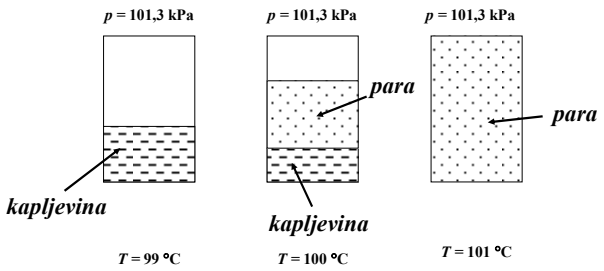
$p - T$ dijagrama za čistu vodu i trojna točka vode

*K. Ražnjević, Termodinamičke tablice, Školska knjiga, Zagreb, 1975.

39

Slide
40

Tablica vodene pare*



$p = 101,3 \text{ kPa}$ $p = 101,3 \text{ kPa}$ $p = 101,3 \text{ kPa}$

$T = 99 \text{ }^\circ\text{C}$ $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ $T = 101 \text{ }^\circ\text{C}$

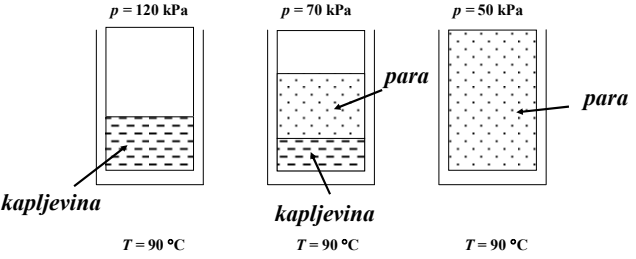
Prijelaz vode (kapljevita faza) u paru (plinovita faza) pri stalnom tlaku.

*K. Ražnjević, Termodinamičke tablice, Školska knjiga, Zagreb, 1975.

40

Slide
41

Tablica vodene pare*



$p = 120 \text{ kPa}$ $p = 70 \text{ kPa}$ $p = 50 \text{ kPa}$

$T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$

Prijelaz vode (kapljevita faza) u paru (plinovita faza) pri stalnoj temperaturi.

*K. Ražnjević, Termodinamičke tablice, Školska knjiga, Zagreb, 1975.

41

Slide
42

Osobine zasićene vodene pare pri danoj temperaturi

T [K]	p [kPa]	v [m ³ /kg]		h [kJ/kg]		h_v [kJ/kg]
		kapljevina	para	kapljevina	para	
495	2410,3	0,001194	0,08288	952,9	2802	1849
500	2647,3	0,001203	0,07552	976,3	2803	1826
505	2901,9	0,001213	0,06891	999,6	2804	1804
510	3174,9	0,001223	0,06296	1023,3	2804	1781
515	3467,3	0,001233	0,05759	1047,1	2803	1756
520	3779,9	0,001244	0,05274	1071,3	2802	1731
525	4114	0,001256	0,04835	1095,5	2801	1705
530	4470	0,001268	0,04445	1120,1	2798	1678
535	4848	0,001281	0,04074	1145,1	2795	1650
540	5251	0,001294	0,03744	1170,2	2792	1622
545	5679	0,001308	0,03443	1195,4	2788	1592,7
550	6134	0,001323	0,03167	1221,1	2782	1561,7
555	6616	0,001339	0,02915	1247,3	2777	1530,0
560	7125	0,001355	0,02684	1273,7	2771	1498,6
565	7664	0,001373	0,02471	1300,9	2763	1467,4
570	8235	0,001392	0,02275	1328,3	2755	1436,6
575	8837	0,001412	0,02094	1356,2	2745	1406,0
580	9472	0,001434	0,01926	1384,5	2734	1376,6
585	10142	0,001457	0,01771	1413,9	2722	1348,2
590	10848	0,001483	0,01627	1444,8	2709	1320,6
595	11592	0,001511	0,01493	1476,6	2694	1294,4
600	12375	0,001542	0,01368	1508,4	2676	1270,2
605	13199	0,001577	0,01251	1539,5	2658	1247,6
610	14066	0,001615	0,01141	1573,4	2636	1226,7
615	14978	0,001658	0,01037	1609,9	2612	1207,4
620	15938	0,001707	0,009379	1647	2584	936,6
625	16947	0,001764	0,008425	1685	2551	863,0
630	18009	0,001840	0,007499	1722	2509	776,7
635	19129	0,001943	0,006606	1763	2460	677,1
640	20311	0,002088	0,005859	1844	2390	546,2
645	21563,0	0,002288	0,00440	1937	2273	336,2
647	22129,7	0,002326	0,00326	2100	2100	0

42

Slide
43

Osobine zasićene vodene pare pri danoj temperaturi

Primjer: Izračunati masu zasićene vodene pare pri temperaturi 600 K potrebnu da bi se izmjenjivaču topline dovelo $6 \cdot 10^6$ kJ/h topline ako para u izmjenjivaču topline samo kondenzira.

$$Q = E = q \cdot h_v$$

$$h_v(T = 600 \text{ K}) = 1170,2 \text{ kJ/kg}$$

$$q = \frac{E}{h_v} = \frac{6 \times 10^6 \text{ kJ/h}}{1170,2 \text{ kJ/kg}} = 5127 \text{ kg/h}$$

43

Slide
44

Osobine zasićene vodene pare pri danom tlaku

p [kPa]	T [K]	v [m ³ /kg]	h [kJ/kg]	h_v [kJ/kg]	
		par	par		
1,0	280,07	0,0001001	120,9	2452	2461
1,5	286,39	0,0001007	127,9	2479	2479
2,0	290,61	0,0001011	132,0	2503	2491
2,5	294,20	0,0001015	134,8	2519	2498
3,0	297,33	0,0001018	136,8	2528	2501
3,5	299,98	0,0001021	138,0	2532	2502
4,0	302,12	0,0001023	138,8	2534	2503
4,5	303,83	0,0001025	139,3	2535	2503
5,0	305,19	0,0001026	139,6	2535	2503
5,5	306,23	0,0001027	139,7	2535	2503
6,0	307,01	0,0001028	139,8	2535	2503
6,5	307,58	0,0001028	139,8	2535	2503
7,0	308,00	0,0001029	139,8	2535	2503
7,5	308,31	0,0001029	139,8	2535	2503
8,0	308,53	0,0001029	139,8	2535	2503
8,5	308,69	0,0001029	139,8	2535	2503
9,0	308,78	0,0001029	139,8	2535	2503
10	308,89	0,0001029	139,8	2535	2503
12	309,03	0,0001029	139,8	2535	2503
14	309,16	0,0001029	139,8	2535	2503
16	309,27	0,0001029	139,8	2535	2503
18	309,37	0,0001029	139,8	2535	2503
20	309,46	0,0001029	139,8	2535	2503
25	309,61	0,0001029	139,8	2535	2503
30	309,73	0,0001029	139,8	2535	2503
35	309,83	0,0001029	139,8	2535	2503
40	309,91	0,0001029	139,8	2535	2503
45	309,98	0,0001029	139,8	2535	2503
50	310,04	0,0001029	139,8	2535	2503
55	310,09	0,0001029	139,8	2535	2503
60	310,13	0,0001029	139,8	2535	2503
65	310,16	0,0001029	139,8	2535	2503
70	310,18	0,0001029	139,8	2535	2503
75	310,20	0,0001029	139,8	2535	2503
80	310,21	0,0001029	139,8	2535	2503
85	310,22	0,0001029	139,8	2535	2503
90	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
95	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
100	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
105	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
110	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
115	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
120	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
125	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
130	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
135	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
140	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
145	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
150	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
155	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
160	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
165	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
170	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
175	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
180	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
185	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
190	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
195	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
200	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
205	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
210	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
215	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
220	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
225	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
230	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
235	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
240	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
245	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
250	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
255	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
260	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
265	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
270	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
275	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
280	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
285	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
290	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
295	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503
300	310,23	0,0001029	139,8	2535	2503

44

Slide
45

Osobine zasićene vodene pare pri danom tlaku

Primjer: Izračunati količinu topline koju 25 t zasićene vodene pare pri tlaku od 450 kPa predaje izmjenjivaču topline ako para u njemu samo kondenzira.

$$Q = E = m \cdot h_v$$

$$h_v(p = 400 \text{ kPa}) = 2133 \text{ kJ/kg} \quad h_v(p = 500 \text{ kPa}) = 2109 \text{ kJ/kg}$$

$$h_v(p = 450 \text{ kPa}) = h_v(p = 400 \text{ kPa}) - \frac{h_v(p = 400 \text{ kPa}) - h_v(p = 500 \text{ kPa})}{\Delta p_{500-400}} \cdot \Delta p_{450-400} = 2121 \text{ kJ/kg}$$

$$Q = E = 25 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot 2121 \text{ kJ/kg} = 5,3 \cdot 10^7 \text{ kJ}$$

45

Slide
46

BILANCA ENERGIJE

OPĆA BILANCA ENERGIJE ZA BILO KOJI SUSTAV:

$$\boxed{\text{Akumulacija energije}} = \boxed{\text{Ulaz energije}} - \boxed{\text{Izlaz energije}} + \boxed{\text{Energija koju sustav izmjeni s okolinom}}$$

46

Slide
47

BILANCA ENERGIJE

PROCES
PROCESNA JEDINICA

OPĆA BILANCA ENERGIJE ZA ZATVOREN SUSTAV:

$$\boxed{\text{Konačna energija u sustavu}} - \boxed{\text{Početna energija u sustavu}} = \boxed{\text{Energija akumulirana u sustavu}}$$

47

Slide
48

Bilanca energije za zatvoreni sustav

$$\boxed{\text{Početna energija u sustavu}} = U_0 + E_{k,0} + E_{p,0}$$
$$\boxed{\text{Konačna energija u sustavu}} = U_f + E_{k,f} + E_{p,f}$$
$$\boxed{\text{Energija izmjenjena s okolinom}} = \boxed{\text{Energija akumulirana u sustavu}} = Q + W$$

48

Slide
49

Bilanca energije za zatvoreni sustav

$$(U_f - U_o) + (E_{k,f} - E_{k,o}) + (E_{p,f} - E_{p,o}) = Q + W$$

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

$$\Delta E = Q + W$$

49

Slide
50

Bilanca energije za zatvoreni sustav

1. Termodinamička (unutarnja) energija sustava gotovo potpuno ovisi o kemijskom sastavu, agregatnom stanju i temperaturi materijala u sustavu. Ona je nezavisna o tlaku idealnog plina i gotovo nezavisna o tlaku u kapljevinama i krutinama. Zbog toga je $\Delta U \cong 0$, ako nema promjene temperature, faza i kemijskog sastava u procesu i ako je procesni materijal krutina, kapljevinama ili idealni plin.
2. Ako su sustav i njegova okolina na istoj temperaturi ili ako je sustav idealno izoliran, te nema izmjene topline s okolinom tada je $Q = 0$, a sustav se naziva **a d i j a b a t s k i**.

50

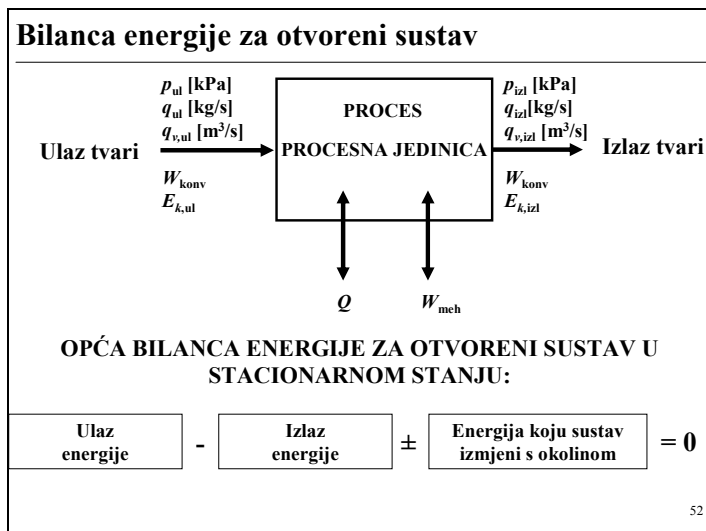
Slide
51

Bilanca energije za zatvoreni sustav

3. Rad koji se vrši na sustav ili koji zatvoreni sustav vrši na okolinu je povezan s kretanjem granica sustava u odnosu na neku silu koja pruža otpor (Primjer je kretanje klipa ili rotacija osovine) ili s nastajanjem električne struje ili radijacije koja prolazi granice sustava. Ako nema kretanja ili električne struje u zatvorenom sustavu rad je jednak nuli $W = 0$.

51

Slide
52



Slide
53

Bilanca energije za otvoreni sustav

"ulaz" predstavlja ukupan prijenos kinetičke, potencijalne i unutarnje energije koji se ostvaruje preko svih ulaznih procesnih tokova a "izlaz" predstavlja ukupan prijenos energije koji se ostvaruje preko izlaznih tokova.

53

Slide
54

Bilanca energije za otvoreni sustav

$$\sum_{\text{izlazni tokovi}} E_i - \sum_{\text{ulazni tokovi}} E_i = Q + W$$

E_i - označava ukupnu energiju koju prenosi i -ti ulazni ili izlazni procesni tok

54

Slide
55

Bilanca energije za otvoreni sustav

$$E_i = U_i + E_{k,i} + E_{p,i}$$
$$U_i = q_i \cdot u_i$$
$$E_{k,i} = q_i \cdot \frac{v_i^2}{2} \quad E_{p,i} = q_i \cdot g \cdot h$$

55

Slide
56

Bilanca energije za otvoreni sustav

$$E_i = q_i \cdot \left(u_i + \frac{v_i^2}{2} + g \cdot h \right)$$

56

Slide
57

Bilanca energije za otvoreni sustav

Konvekcijski i mehanički rad

Ukupni rad koji okolina vrši na otvoreni sustav je zbroj mehaničkog rada koji se unutar sustava vrši na fluid (npr. rotor miješalice) i konvekcijskog rada koji se vrši na fluid pri ulazu tvari minus rad koji se vrši na fluid pri izlazu tvari:

$$W = W_{\text{meh}} + W_{\text{konv}}$$

57

Slide
58

Bilanca energije za otvoreni sustav

Fluid utječe u proces pri tlaku p_{ul} volumnim protokom $q_{v,ul}$, a istječe pri tlaku p_{izl} volumnim protokom $q_{v,izl}$.

Na fluid koji utječe u proces, vrši rad fluid koji je neposredno iza njega:

$$W_{ul} = p_{ul} \cdot q_{v,ul}$$

Fluid koji istječe iz procesa vrši rad na okolinu:

$$W_{izl} = p_{izl} \cdot q_{v,izl}$$

58

Slide
59

Bilanca energije za otvoreni sustav

Ukupan konvekcijski rad koji se vrši pri ulazu i izlazu iz procesa (sustava) je:

$$W_{konv} = p_{ul} \cdot q_{v,ul} - p_{izl} \cdot q_{v,izl}$$

Ako u proces ulazi i izlazi više procesnih tokova, za svaki od njih se mora pribrojiti produkt ($p \cdot q_v$) sumi koja predstavlja ukupni rad.

59

Slide
60

Bilanca energije za otvoreni sustav

Konvekcijski rad je:

$$W_{konv} = \sum_{\substack{\text{ulazni} \\ \text{tokovi}}} p_i \cdot q_{v,i} - \sum_{\substack{\text{izlazni} \\ \text{tokovi}}} p_i \cdot q_{v,i}$$

Volumni protok $q_{v,i}$ je jednak umnošku masenog protoka q i specifičnog volumena v :

$$q_{v,i} = q_i \cdot v_i$$

Ukupni rad :

$$W = W_{meh} + \sum_{\substack{\text{ulazni} \\ \text{tokovi}}} q_i \cdot p_i \cdot v_i - \sum_{\substack{\text{izlazni} \\ \text{tokovi}}} q_i \cdot p_i \cdot v_i$$

60

Slide
61

Bilanca energije za otvoreni sustav

$$\sum_{\text{izlazni tokovi}} E_i - \sum_{\text{ulazni tokovi}} E_i = Q + W$$

$$E_i = q_i \cdot \left(u_i + \frac{v_i^2}{2} + g \cdot h \right)$$

$$W = W_{\text{meh}} + \sum_{\text{ulazni tokovi}} q_i \cdot p_i \cdot v_i - \sum_{\text{izlazni tokovi}} q_i \cdot p_i \cdot V_i$$

61

Slide
62

Bilanca energije za otvoreni sustav

$$\sum_{\text{izlazni tokovi}} q_i \cdot \left(u_i + p_i \cdot v_i + \frac{v_i^2}{2} + g \cdot h \right) -$$

$$\sum_{\text{ulazni tokovi}} q_i \cdot \left(u_i + p_i \cdot v_i + \frac{v_i^2}{2} + g \cdot h \right) =$$

$$Q + W_{\text{meh}}$$

62

Slide
63

Bilanca energije za otvoreni sustav

$$h_i = u_i + p_i \cdot v_i$$

$$\sum_{\text{izlazni tokovi}} q_i \cdot \left(h_i + \frac{v_i^2}{2} + g \cdot h \right) -$$

$$\sum_{\text{ulazni tokovi}} q_i \cdot \left(h_i + \frac{v_i^2}{2} + g \cdot h \right) =$$

$$Q + W_{\text{meh}}$$

63

Slide
64

Bilanca energije za otvoreni sustav

$$\sum_{\text{izlazni tokovi}} q_i \cdot h_i - \sum_{\text{ulazni tokovi}} q_i \cdot h_i = \Delta H$$
$$\sum_{\text{izlazni tokovi}} q_i \cdot v_i^2 / 2 - \sum_{\text{ulazni tokovi}} q_i \cdot v_i^2 / 2 = \Delta E_k$$
$$\sum_{\text{izlazni tokovi}} q_i \cdot g \cdot h - \sum_{\text{ulazni tokovi}} q_i \cdot g \cdot h = \Delta E_p$$

$$\Delta H + \Delta E_k + \Delta E_p = Q + W_{\text{meh}}$$

64

Slide
65

BILANCA ENERGIJE

Bilanca energije za zatvoreni sustav

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

Bilanca energije za otvoreni sustav

$$\Delta H + \Delta E_k + \Delta E_p = Q + W$$

65

Slide
66

Postupak rješavanja bilanci energije

1. Postaviti procesnu shemu
2. Rješiti bilancu tvari
3. Napisati potreban oblik jednadžbe za bilancu energije (zatvoreni – otvoreni sustav)
4. Odabrati referentno stanje (fazu, temperaturu i tlak) za svaku komponentu sustava
5. Napraviti tablicu s kolonama za početno i konačno stanje sustava i unjeti u nju sve poznate podatke
6. Izračunati sve ostale potrebne vrijednosti i unjeti ih u tablicu
7. Računati za zatvoren sustav: $\Delta U = \text{konačno} \sum m_i \cdot u_i - \text{početno} \sum m_i \cdot u_i$
otvoren sustav: $\Delta H = \text{konačno} \sum m_i \cdot h_i - \text{početno} \sum m_i \cdot h_i$
8. Izračunati mehanički rad, potencijalnu energiju ili kinetičku energiju, ako ih se ne može zanemariti
9. Na kraju riješiti jednadžbu bilance energije
Zatvoren sustav: $\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = Q + W$
Otvoren sustav: $\Delta H + \Delta E_k + \Delta E_p = Q + W$

66

Slide
67

Procesi pri kojima dolazi do promjene energije

- **Promjena tlaka pri stalnoj temperaturi**
izotermni procesi: $\Delta U \approx 0$; $\Delta H \approx V \cdot \Delta P$ (Komprimiranje vodika s 1 atm na 300 atm pri 25 °C)
- **Promjena temperature pri stalnom tlaku**
izobarni procesi (Grijanje vode od 0 °C do 30 °C ili hlađenje)
- **Fazne promjene pri stalnom tlaku i temperaturi**
otapanje, isparivanje, kondenzacija, skrućivanje, sublimacija
- **Miješanje dviju kapljevina ili otapanje plina ili krutine u kapljevini pri stalnom tlaku i temperaturi**
- **Kemijska reakcija pri stalnom tlaku i temperaturi**

67

Slide
68

Procesi pri kojima dolazi do promjene energije

Fazne promjene pri stalnom tlaku i temperaturi

taljenje → čvrsto ↔ kapljevina ← *skrućivanje*

isparavanje → kapljevina ↔ plin ili para ← *kondenzacija*
(*evaporacija*)

sublimacija → čvrsto ↔ plin ili para

68

Slide
69

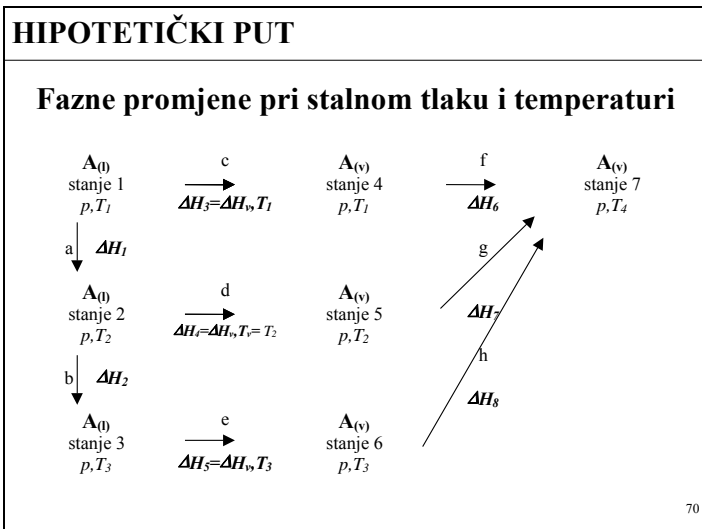
BILANCE ENERGIJE

Elementi potrebni za računanja temeljena na bilancama energije:

- **Referentno stanje**
- **Hipotetički put**

69

Slide
70



Slide
71

HIPOTETIČKI PUT

Izračunavanje ukupne entalpije za procese fazne promjene pri stalnom tlaku i temperaturi:

1. a→b→e → h : $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_5 + \Delta H_8$; $\Delta H_5 = \Delta H_{v(T_3)}$
2. a →d →g : $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_4 + \Delta H_7$; $\Delta H_4 = \Delta H_{v(T_2)}$
3. c →f : $\Delta H = \Delta H_3 + \Delta H_6$; $\Delta H_3 = \Delta H_{v(T_1)}$

71

Slide
72

PROCJENA TOPLINE ISPARAVANJA

1. Clapeyronova jednadžba:

$$\frac{d(\ln p^*)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_v}{R}$$

2. Watsonova korelacija:

$$\Delta H_v(T_2) = \Delta H_v(T_1) \cdot \left(\frac{T_k - T_2}{T_k - T_1} \right)^{0,38}$$

72

Slide
73

PROCJENA TOPLINE ISPARAVANJA

3. Troutonovo pravilo (30 %-tna sigurnost):

$$\Delta H_{v,m} \text{ (kJ/mol)} \approx 0,088 \cdot T_v \text{ (K)} \quad \text{nepolarne kapljevine}$$

$$\Delta H_{v,m} \text{ (kJ/mol)} \approx 0,109 \cdot T_v \text{ (K)} \quad \text{voda, niskomolekularni alkoholi}$$

4. Chenova jednadžba (20 %-tna sigurnost)

$$\Delta H_{v,m} \text{ (kJ/mol)} = \frac{T_v \cdot [0,0331 \cdot (T_v / T_k) - 0,0327 + 0,0297 \cdot \log_{10} p_k]}{1,07 - (T_v / T_k)}$$

73

Slide
74

TOPLINE ISPARAVANJA – Tablica X

Tvar	Formula	Molarna masa, <i>M</i> [g/mol]	<i>T_i</i> [K]	<i>H_{i,m}</i> [kJ/mol]	<i>T_v</i> [K]	<i>H_{v,m}</i> [kJ/mol]
aceton	C ₃ H ₆ O	58,08	177,8	5,69	329,4	31,50
amonijak	NH ₃	17,03	195,5	5,60	239,8	23,40
benzen	C ₆ H ₆	78,11	278,7	9,84	353,3	30,76
butan	n-C ₄ H ₁₀	58,12	134,8	4,65	272,7	21,29
dietileter	(C ₂ H ₅) ₂ O	74,12	156,7	7,30	307,8	26,05
1,2-dikloretan	C ₂ H ₄ Cl ₂	98,97	237,7		356,5	31,97
dušik	N ₂	28,02	63,3	0,72	77,4	5,58
dušik oksid	NO	30,01	109,5	2,30	121,4	13,78
etan	C ₂ H ₆	30,07	89,9	2,86	184,6	14,72
etanol	C ₂ H ₅ OH	46,07	155,9	5,02	351,7	42,40

74

Slide
75

Procesi pri kojima dolazi do promjene energije

➤ **Miješanje dviju kapljevina ili otapanje plina ili krutine u kapljevini pri stalnom tlaku i temperaturi**

75

Slide
76

LATENTNA TOPLINA OTAPANJA

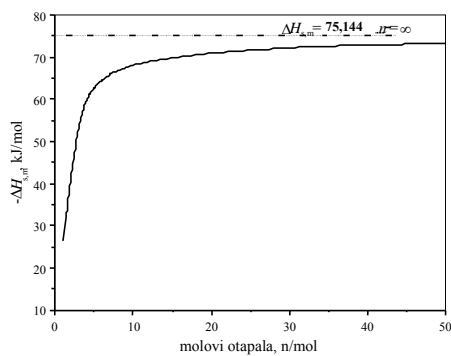
$\Delta H_{s,m}^{\circ}$ je standardna molarna entalpija otapanja pri referentnoj vrijednosti tlaka i temperature [$p = 101,325 \text{ kPa (1 atm)}$; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$], koja ovisi o koncentraciji otapala.

76

Slide
77

LATENTNA TOPLINA OTAPANJA

Ovisnost latentne topline otapanja HCl o koncentraciji otapala - voda



77

Slide
78

LATENTNA TOPLINA OTAPANJA

Toplina otapanja $\Delta H_{s,m}$ se definira kao promjena entalpije u procesu u kojem se 1 mol otopljene tvari (plina ili krutine) otapa u r molova kapljevito otapala pri konstantnoj temperaturi T .

78

Slide
79

LATENTNA TOPLINA OTAPANJA

Toplina miješanja $\Delta H_{\text{mix,m}}$ ima isto značenje kao i toplina otapanja kada proces uključuje miješanje dvaju fluida.

79

Slide
80

LATENTNA TOPLINA OTAPANJA

Izračunavanje ukupne topline otapanja

1. Molarni omjer:

$$r = \text{molovi otapala} / \text{molovi otopljene tvari}$$

2. Standardna molarna entalpija otapanja:

$$-\Delta H_{s,m}^{\circ}(T, r) \text{ kJ/mol} \Rightarrow \text{Tablice XI i XIa!}$$

3. Ukupna entalpija:

$$\Delta H_s = n_{\text{otopljene tvari}} \cdot \Delta H_{s,m}^{\circ}$$

80

Slide
81

Bilanca energije procesa otapanja

Izračunavanje ukupne entalpije otopine

$$T_R = 25^{\circ}\text{C} \quad \Delta H = \sum_{\text{konačno stanje}} n_i \cdot \Delta H_m - \sum_{\text{početno stanje}} n_i \cdot \Delta H_m$$

$$\text{Konačno stanje:} \quad \Delta H_{\text{otopine}} = n_{\text{otopljene tvari}} \cdot \Delta H_{s,m}^{\circ} + \int_{25^{\circ}\text{C}}^{T_f} C_{p,m(\text{otopine})} \cdot dT$$

$$\text{Početno stanje:} \quad \Delta H_{\text{otopljene tvari}} = n_{\text{otopljene tvari}} \cdot \int_{25^{\circ}\text{C}}^{T_f} C_{p,m(\text{otopljene tvari})} \cdot dT$$

$$\Delta H_{\text{otapala}} = n_{\text{otapala}} \cdot \int_{25^{\circ}\text{C}}^{T_f} C_{p,m(\text{otapala})} \cdot dT$$

$$\text{Bilanca energije:} \quad \Delta H = Q$$

81

Slide
82

Procesi pri kojima dolazi do promjene energije

➤ **Kemijska reakcija pri stalnom tlaku i temperaturi**

82

Slide
83

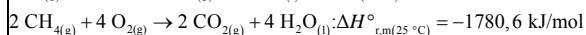
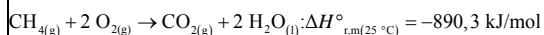
REAKCIJSKA ENTALPIJA – TOPLINA REAKCIJE

$\Delta H_{r,m}(p, T)$ je promjena molarne reakcijske entalpije koja je nastala zbog kemijske reakcije.

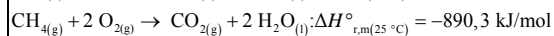
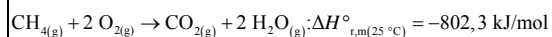
$\Delta H_{r,m} < 0$ reakcija je egzotermna $\Delta H_{r,m} > 0$ reakcija je endotermna

$\Delta H_{r,m}$ ne ovisi o tlaku pri niskim i normalnim tlakovima

$\Delta H_{r,m}$ ovisi o stehiometrijskoj jednadžbi:



$\Delta H_{r,m}$ ovisi o agregatnom stanju reakcijskih sudionika:



83

Slide
84

REAKCIJSKA ENTALPIJA – TOPLINA REAKCIJE

$\Delta H_{r,m}^\circ$ je standardna toplina reakcije, reaktanti i produkti su pri referentnoj vrijednosti tlaka i temperature [$p = 101,325 \text{ kPa (1 atm)}$; $T = 25^\circ\text{C}$].

Računa se prema Hessovom zakonu:

$$\Delta H_{r,m}^\circ = \sum_{\text{produkti}} \nu_i \cdot \Delta H_{f,m(i)}^\circ - \sum_{\text{reaktanti}} \nu_i \cdot \Delta H_{f,m(i)}^\circ$$

$\Delta H_{f,m(i)}^\circ$ pri $T = 25^\circ\text{C} \rightarrow$ Tablica XII

84

Slide
85

REAKCIJSKA ENTALPIJA – TOPLINA REAKCIJE

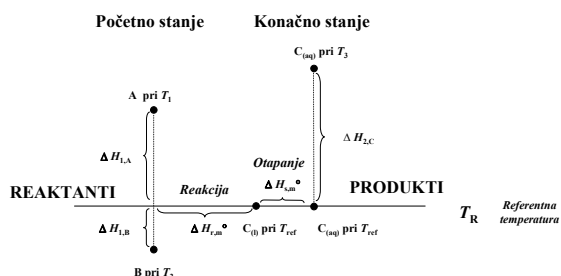
Tvar	Formula	Fizičko stanje pri 298 K	$-\Delta H_{f,m}^{\circ}$ [kJ/mol]	$-\Delta H_{c,m}^{\circ}$ [kJ/mol]
acetaldehid	CH ₃ CHO	g	166,40	1192,36
aceton	C ₃ H ₆ O	aq,200	410,03	
		g	216,69	1821,38
amonijak	NH ₃	l	67,00	
		g	46,19	82,58
benzene	C ₆ H ₆	l	-48,66	3267,60
		g	-82,93	3301,50
butan	n-C ₄ H ₁₀	l	147,60	2855,60
		g	124,73	2878,52
1-buten	C ₄ H ₈	g	-1,17	2718,58
dušik monoksid	NO	g	-90,37	
etan	C ₂ H ₆	g	84,67	1559,90
etanol	C ₂ H ₅ OH	l	277,63	1366,91
		g	235,31	1409,25
etilen klorid	C ₂ H ₂ Cl ₂	g	-31,38	1271,50
formaldehid	H ₂ CO	g	115,89	563,46
n-heptan	C ₇ H ₁₆	l	224,40	4816,91
		g	187,80	4853,48
klorovodik	HCl	g	92,31	
metan	CH ₄	g	74,84	890,40
metanol	CH ₃ OH	l	238,64	726,55

85

Slide
86

REAKCIJSKA ENTALPIJA – TOPLINA REAKCIJE

Izračunavanje ukupne entalpije kada uz kemijsku reakciju nastaje i otopina



86

Slide
87

REAKCIJSKA ENTALPIJA – TOPLINA REAKCIJE

Izračunavanje ukupne entalpije kada uz kemijsku reakciju nastaje i otopina

$$T_R = 25^{\circ}\text{C} \quad \Delta H = \sum_{\text{konažno stanje}} n_i \cdot \Delta H_m - \sum_{\text{početno stanje}} n_i \cdot \Delta H_m$$

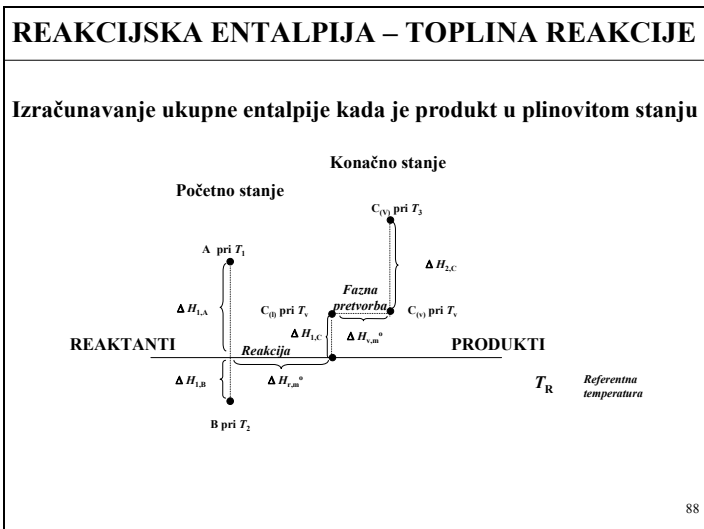
Početno stanje: $\sum n_i \cdot \Delta H_m = n_A \cdot \Delta H_{1,A} + n_B \cdot \Delta H_{1,B}$

Konažno stanje: $\sum n_i \cdot \Delta H_m = n_C \cdot \frac{\Delta H_{r,m}^{\circ}}{\nu_C} + n_C \cdot \Delta H_{s,m}^{\circ} + n_C \cdot \Delta H_{2,C}$

Bilanca energije: $\Delta H = Q$

87

Slide
88



Slide
89

REAKCIJSKA ENTALPIJA – TOPLINA REAKCIJE

Izračunavanje ukupne entalpije kada uz kemijsku reakciju nastaje i otopina

$T_R = 25\text{ °C}$ $\Delta H = \sum_{\text{konačno stanje}} n_i \cdot \Delta H_m - \sum_{\text{početno stanje}} n_i \cdot \Delta H_m$

Početno stanje: $\sum n_i \cdot \Delta H_m = n_A \cdot \Delta H_{1,A} + n_B \cdot \Delta H_{1,B}$

Konačno stanje: $\sum n_i \cdot \Delta H_m = n_C \cdot \frac{\Delta H_{f,m}^\circ}{V_C} + n_C \cdot \Delta H_{2,C} + n_C \cdot \Delta H_{v,m}^\circ + n_C \cdot \Delta H_{2,C}$

Bilanca energije: $\Delta H = Q$

89

Slide
90

Literatura uz kolegij “Bilanca tvari i energije”

1. Dugi-Lovreček: “Osnove kemijskog računanja”, Školska knjiga, Zagreb, 1973.
2. Himmelblau, “Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering”, Prentice Hall, New Jersey, 1982.
3. Felder and Rousseau, “Elementary Principles of Chemical Processes”, J.Wiley, New York, 2000.
4. Luyben and Wenzel, Chemical Process Analysis: Mass and Energy Balances, Prentice Hall, New Jersey, 1988.

90