

# 1 Prednáška

---

## **Materiálové a tepelné bilancie prietokových a neprietokových systémov**

**Bilancie** – základ rozboru výrobného procesu

**Bilancovateľné veličiny**

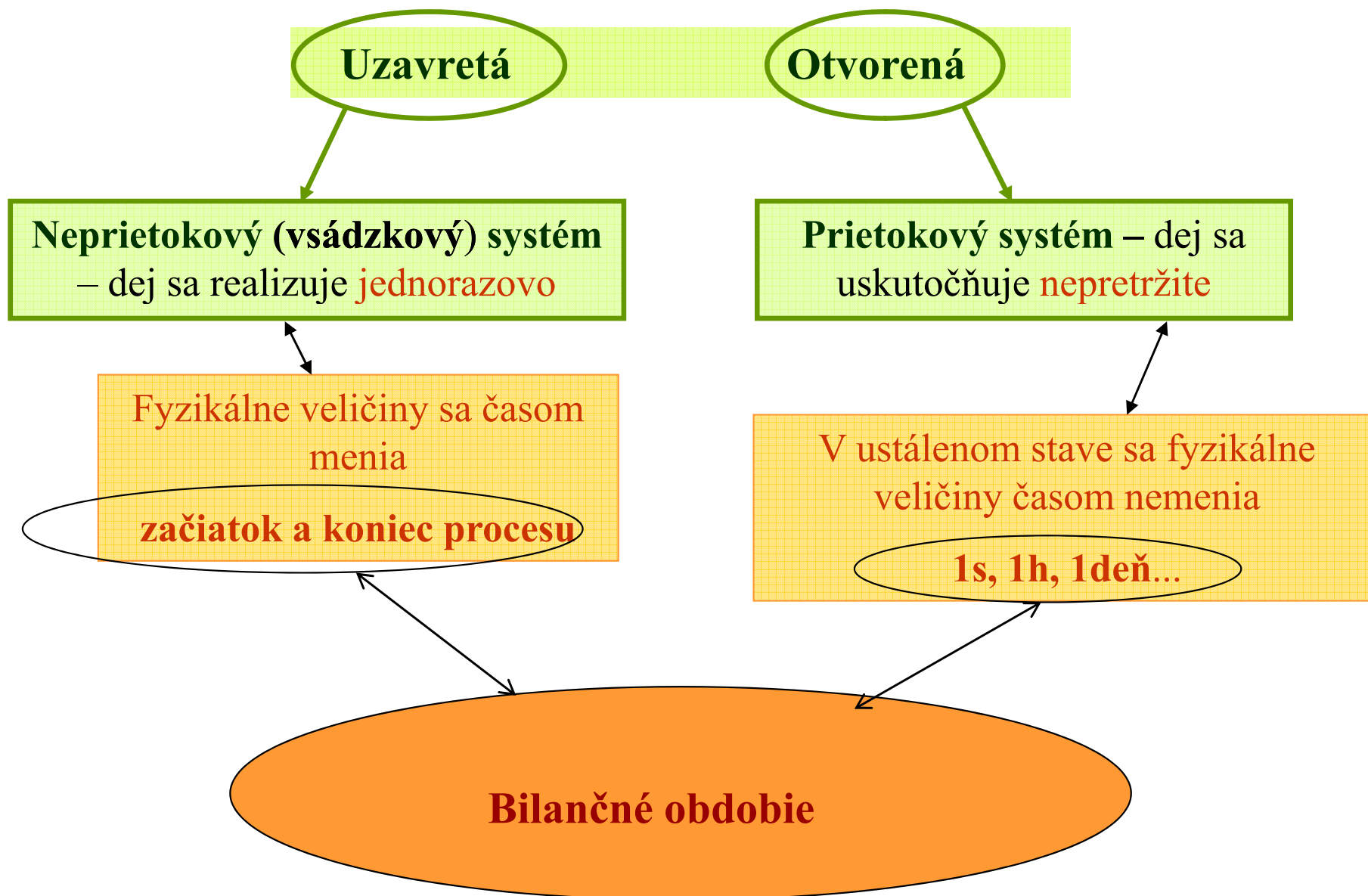
**Hmotnosť**                    (**Zákon zachovania hmotnosti**)

**Energia**                        (**Zákon zachovania energie**)

**Hybnosť**                       (**Zákon zachovania hybnosti**)

# Bilančná sústava (systém)

Časť priestoru od okolia oddelená skutočnými, alebo fiktívnymi hranicami



# Látkové (materiálové) bilancie v makrosústave

Založené sú na zákone zachovania hmotnosti

**Bilancie v neprietokových (vsádzkových) sústavách:** hmotnosť, (látkové množstvo - v prípade že v systéme neprebíha chemická reakcia)

Množstvo látky na  
začatku deja

=

Množstvo látky po  
ukončení deja

## Bilancie v prietokových systémoch

Množstvo látky  
do systému  
vstupujúce

=

Množstvo látky  
zo systému  
vystupujúce

+

Akumulácia  
látky v  
systéme

– množstvo vlastnosti  
hromadiace sa v systéme v  
priebehu deja

tok hmotnosti, hustota toku hmotnosti

(tok látkového množstva, hustota toku látkového množstva – v prípade, že v systéme neprebíha chemická reakcia)

# Bilančné rovnice prietokového systému bez chemickej reakcie a akumulácie

**Celková bilancia systému:** index ( $j=1,2\dots n$ ) pre vstupujúce prúdy, ( $p=n+1,\dots,s$ ) vystupujúce prúdy

$$\sum_{j=1}^n \dot{m}_j = \sum_{p=n+1}^s \dot{m}_p$$

$$\sum_{j=1}^n \dot{n}_j = \sum_{p=n+1}^s \dot{n}_p$$

**bilancia pre zložku A**

$$\sum_{j=1}^n \dot{m}_j w_{jA} = \sum_{p=n+1}^s \dot{m}_p w_{pA}$$

$$\sum_{j=1}^n \dot{n}_j x_{jA} = \sum_{p=n+1}^s \dot{n}_p x_{pA}$$

**Systém s chemickou reakciou**

$$\sum_i \nu_i B_i = 0$$

**Bilančná rovnica zložky A v systéme s chemickou reakciou:**

$$\sum_{j=1}^n \dot{m}_j w_{jA} + \dot{m}_{ZA} = \sum_{p=n+1}^s \dot{m}_p w_{pA}$$

$$\sum_{j=1}^n \dot{n}_j x_{jA} + \dot{n}_{ZA} = \sum_{p=n+1}^s \dot{n}_p x_{pA}$$

$\dot{m}_{ZA}$ , respektíve  $\dot{n}_{ZA}$  je zdroj zložky A v dôsledku chemickej reakcie v systéme.

**Celková bilancia v systéme s chemickou reakciou:**

$$\sum_{j=1}^n \dot{m}_j + \sum_{i=1}^i \dot{m}_{Zi} = \sum_{p=n+1}^s \dot{m}_p$$

$$\sum_{j=1}^n \dot{n}_j + \sum_{i=1}^i \dot{n}_{Zi} = \sum_{p=n+1}^s \dot{n}_p$$

vždy platí

$$\sum_{i=1}^i \dot{m}_{Zi} = 0$$

(zákon zachovania hmotnosti), nie však pre

$$\sum_{i=1}^i \dot{n}_{Zi}$$

## Spôsoby vyjadrenie zloženia zmesi: $x_A, w_A, X_A, W_A, c_A$

### Mólový zlomok: $\langle 0; 1 \rangle$

definícia

$$x_A = \frac{n_A}{n}$$

látkové množstvo zložky A v danom prúde  
celkové látkové množstvo zložiek v danom prúde

$$n = \sum_{i=A}^K n_i$$

väzbové podmienky

$$\sum_{i=A}^K x_i = 1$$

potom

$$\begin{aligned} n_A &= n x_A \\ \dot{n}_A &= \dot{n} x_A \end{aligned}$$

resp.

**Objemový zlomok** pre id. plyny je zároveň mólový zlomok:

$$P_A + P_B + \dots = P$$

= □

$$x_A = \frac{P_A}{P}$$

resp.

$$V_A + V_B + \dots = V$$

= □

$$x_A = \frac{V_A}{V}$$

### Relatívny mólový zlomok: $\langle 0; \infty \rangle$

definícia

$$X_A = \frac{n_A}{n_B}$$

látkové množstvo zložky A v danom prúde

látkové množstvo zložky B v danom prúde

väzbové podmienky: napr. v dvojzložkovom prúde ( $k=2$ )

$$X_A + X_B \neq 1$$

ale

$$X_A \cdot X_B = 1$$

## Hmotnostný zlomok: definícia, väzbové podmienky; <0;1>

$$w_A = \frac{m_A}{m}$$

hmotnosť zložky A v danom prúde  
celková hmotnosť zložiek v danom prúde

$$m = \sum_{i=A}^K m_i$$

$$\sum_{i=A}^K w_i = 1$$

potom

$$m_A = m w_A$$

## Relatívny hmotnostný zlomok: <0;∞>

definícia

$$W_A = \frac{m_A}{m_B}$$

hmotnosť zložky A v danom prúde

hmotnosť zložky B v danom prúde

väzbové podmienky: napr. v dvojzložkovom prúde (k=2)

$$W_A + W_B \neq 1$$

ale

$$W_A \cdot W_B = 1$$

Mólová koncentrácia  $c_A$ :

$$c_A = \frac{n_A}{V}$$

Hmotnostná koncentrácia  $\bar{c}_A$ :

$$\bar{c}_A = \frac{m_A}{V}$$

## Vlastnosti zmesi

Mólová hmotnosť zmesi  $M_{zm}$  :

$$M_{zm} = x_A M_A + x_B M_B + \dots$$

alebo

$$M_{zm} = \frac{1}{\frac{w_A}{M_A} + \frac{w_B}{M_B} + \dots}$$

Hustota zmesi  $\rho_{zm}$ :

$$\frac{1}{\rho_{zm}} = \frac{w_A}{\rho_A} + \frac{w_B}{\rho_B} + \dots$$

## Zdrojové členy, reaktant, produkt

$$\sum_i \nu_i B_i = 0$$

Rozsah reakcie  $\xi$  je definovaný pre ľubovollnú zložku  $i=A,B,\dots,K$  :

$$\xi = \frac{n_i - n_{iv}}{\nu_i}$$

$n_{iv}$  - je východiskové látkové množstvo zložky A

$n_i$  - je látkové množstvo zložky A po prebehnutí reakcie

$\nu_i$  - stechiometrický koeficient

Stupeň konverzie  $X_j$  pre klúčovú zložku  $j$  (!):

$$X_j = \frac{n_{jv} - n_j}{n_{jv}}$$

Vzájomný prepočet:

$$\xi = -\frac{X_j n_{jv}}{\nu_j}$$

**Teoretická spotreba reaktanta** – spotreba reaktantov podľa stechiometrie chemickej reakcie

**Nadbytok reaktanta** – počítame vždy vzhľadom na teoretickú spotrebu



# Energetické bilancie v makrosústave

## Bilancie v neprietokových (vsádzkových) systémoch

Energia systému pri  
začatí deja + teplo do  
sústavy dodané

=

Energia systému po ukončení  
procesu + práca sústavou  
vykonaná

## Bilancie v prietokových sústavách

Súčet energií a  
tepla do systému  
privedených

=

Súčtu energií a  
práce zo systému  
odvedených

+

Akumulácia  
energie

**!!! Aplikácia I. ZT** pre uzavretú sústavu a pre otvorenú sústavu

Sústava	Uzavretá	Otvorená
Energetická bilan. Tepelná bilancia	$dQ=dU+dw$ $dQ=dU$ [V] $dQ=dH$ [P]	$dQ=dH+dw_s$ $dQ=dH$

# Tepelná bilancia

## Celková bilancia prietokového systému bez chemickej reakcie:

$$\sum_{j=1}^n \dot{m}_j h_j + \dot{Q}_D = \sum_{p=n+1}^s \dot{m}_p h_p + \dot{Q}_{st}$$

!!! Voľba referenčného stavu

$h_j$  - entalpia vstupujúcich prúdov

$h_p$  - entalpia vystupujúcich prúdov

$Q_D$  - dodané teplo

$Q_{st}$  - straty tepla do okolia

## Celková bilancia prietokového systému s chemickou reakciou:

$$\sum_{j=1}^n \dot{m}_j h_j + \dot{Q}_D + |\dot{Q}_{R,Exo}| = \sum_{p=n+1}^s \dot{m}_p h_p + \dot{Q}_{st} + |\dot{Q}_{R,Endo}|$$

$$\sum_i \nu_i B_i = 0$$

## $Q_R$ - reakčné teplo

V prípade exotermickej reakcie **reakčné teplo**  $Q_{R,Exo}$  predstavuje zdroj, ktorý do systému teplo dodáva => vstupný prúd; v prípade endotermickej reakcie **reakčné teplo**  $Q_{R,Endo}$  predstavuje zdroj, ktorý zo systému teplo odoberá => výstupný prúd.

Znamienka +/- poukazujú na smer deja !!!

## Výpočet reakčného tepla $Q_R$ :

ak v systéme prebieha jedna reakcia

$$\sum_{i=1}^K \nu_i B_i = 0$$

$$Q_R = \xi \Delta_r h$$

$\Delta_r h$  – (štandardná) reakčná entalpia, vzťahnutá na jednotkový rozsah reakcie

### Odkiaľ?

- tabelovaný údaj pre danú reakciu
- výpočet zo štandardných tvorných entalpií zložiek
- výpočet zo štandardných spalných entalpií zložiek

$$\Delta_r h_T^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{Ti}^0$$

$$\Delta_r h_T^0 = -\sum_i \nu_i \Delta_c H_{Ti}^0$$

ak v systéme prebieha  $R$  nezávislých reakcií

$$\sum_{i=1}^K \nu_{ij} B_i = 0$$

kde  $i=A,B,..K$ ;  $j=1,2,..R$ ;

a každá reakcia má svoj rozsah  $\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_R$

$$Q_R = \sum_{j=1}^R \xi_j \Delta_r h_j$$

# Výpočet zmeny entalpie prúdu v dôsledku zmeny teploty $\Delta t$ , tlaku $\Delta P$ , zmeny skupenského stavu a pri vzniku roztoku-pri miešaní

## Výpočet zmeny entalpie pri zmene teploty: $t_1 \rightarrow t_2$

$$\Delta h = \int_{T_1}^{T_2} c_P dT$$

$c_P$  - mólová resp. špecifická tepelná kapacita

### Spôsoby zadávania $c_P$ :

a)  $c_p=f(T)$   $c_P = a + bT + cT^2 + dT^3$

$$c_P = a + bT + cT^{-2}$$

b)  $c_P = \text{konšt.}$ , potom

$$\Delta h = \overline{c_P} (T_2 - T_1) = \overline{c_P} (t_2 - t_1)$$

b1)  $c_P(T)$  - **pravá tepelná kapacita** – tep. kapacita pri určitej teplote

b2) **stredná tepelná kapacita**  $\overline{c_P}$  zadaná pre určitý interval teplôt:

$$\overline{c_P} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} c_P dT$$

korektný výpočet, použitý napr. v tabuľkách

$$\overline{c_P} = \frac{c_P(T_1) + c_P(T_2)}{2}$$

z pravých tep. kapacít v hraniciach intervalu teplôt

$$\overline{c_P} = c_P(\overline{T})$$

pri strednej teplote

$$\overline{T} = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

## Výpočet zmeny entalpie pri zmene tlaku: $P_1 \rightarrow P_2$

Pre (g) fázu spravidla používame zjednodušenie - predpokladáme ideálne správanie plynu

$$\Delta h = 0$$

! lebo pre ideálny plyn platí

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T^{id} = 0$$

! Dôkaz

$$v = RT / P$$

$$\Delta h = \int_{P_1}^{P_2} \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$$\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P^{id} = R / P$$

$$\Delta h^{id} = 0$$

Pre kvapalinu platí (ak predpokladáme konštantnú hustotu v závislosti od teploty)

$$\Delta h = v^L (P_2 - P_1)$$

Dôkaz

$$v^L = \frac{1}{\rho}$$

$$\left( \frac{\partial v^L}{\partial T} \right)_P = 0$$

$$\Delta h = \int_{P_1}^{P_2} \left[ v^L - T \left( \frac{\partial v^L}{\partial T} \right)_P \right] dP = \int_{P_1}^{P_2} [v^L - 0] dP = v^L (P_2 - P_1)$$

## Výpočet zmeny entalpie pri zmene skupenského stavu:

Jedná sa o dej prebiehajúci pri  $[T,P]$  ,  $\nu=1$  ! , tabelované údaje pri  $T_0$

**Vyparovanie (g)  $\rightarrow$ (l), kondenzácia (l)  $\rightarrow$ (g)**

$$\Delta_{\text{vyp}} h_{T_0} = -\Delta_{\text{kon}} h_{T_0} \quad \pm$$

Výpočet z Clausiovej –Clapeyronovej rovnice použitím zo závislosti  $P^*=f(T)$ , napr. Antoneovej rovnice

Potom

$$\Delta_{\text{vyp}} h = \frac{B}{(C+t)^2} RT^2$$

$$\left( \frac{d \ln P^*}{dT} \right) = \frac{\Delta_{\text{vyp}} h}{RT^2}$$

$$\ln P^* = A - \frac{B}{C+t}$$

**Topenie (s)  $\rightarrow$ (l), tuhnutie (l)  $\rightarrow$ (s)**

$$\Delta_{\text{top}} h_{T_0} = -\Delta_{\text{tuh}} h_{T_0} \quad \pm$$

**Sublimácia (s)  $\rightarrow$ (g); kryštalizácia.....**

$$\Delta_{\text{sub}} h_{T_0}, \Delta_{\text{krys}} h_{T_0}$$

## Výpočet zmeny entalpie prúdu pri vzniku roztoku -pri rozpúšťaní (s) zložiek v kvapalinách

Zmiešavacia entalpia  $\Delta h^M$  – tepelný efekt pri vzniku 1kg (1 mol) roztoku z čistých zložiek pri konštantnej  $[T,P]$

Výpočet:

$$\Delta h^M = w_A \Delta h_{w_A}^S$$

Kde  $\Delta h_{w_A}^S$  je integrálne rozpúšťacie teplo – tepelný efekt pri rozpustení 1 mólu zložky v takom množstve rozpúšťadla, aby vznikol roztok daného zloženia pri rovnakej  $T$  a  $P$  – **tabelované údaje pri  $T_0$  pre dané zloženie roztoku**

**Výpočet celkovej zmeny entalpie prúdu v dôsledku zmeny teploty  $\Delta t$  a zmeny skupenského stavu ! CEZ POSTUPNÉ KROKY**

**Ukážka výpočtu zmeny entalpie k referenčnému stavu 0 °C, (P=konšt), (l)**

**Výpočet z referenčného stavu: 0 °C, (l) → do stavu daného**

**Vriaca kvapalina:**

0 °C, (l) →  $t_v$ , (l)

$$\Delta h_{vk} = \bar{c}_P^L (t_v - t_0)$$

**Nasýtená para:**

0 °C, (l) →  $t_v$ , (l) →  $t_v$ , (g)

$$\Delta h_{np} = \bar{c}_P^L (t_v - t_0) + \Delta_{vyp} h_{t_v}$$

**Mokrú para; x –podiel pary (suchosť), (1-x) podiel kvapalnej vody:**

0 °C, (l) →  $t_v$ , (l) →  $t_v$ , x(g)  
(1-x)(l)

$$\Delta h_{np} = \bar{c}_P^L (t_v - t_0) + x \Delta_{vyp} h_{t_v}$$

**Prehriata para:**

0 °C, (l) →  $t_v$ , (l) →  $t_v$ , (g) →  $t_{pp}$ , (g)

$$\Delta h_{pp} = \bar{c}_P^L (t_v - t_0) + \Delta_{vyp} h_{t_v} + \bar{c}_P^g (t_{pp} - t_v) = h_{np} + \bar{c}_P^g (t_{pp} - t_v)$$