

Laboration i Förbränning

Samling vid laborationen ”Förbränning” sker i Enoch Thulinlaboratoriet, på översta våningen i rum E420 (se bild). Utgå från receptionen på Fysicum. I trappuppgången nära receptionen går ni in i vår byggnad och sen direkt upp på översta våningen, och vandrar sedan genom byggnaden tills ni når E420.



Enoch Thulin-laboratoriet, hemvist för avdelningen för Förbränningsfysik sedan 2001.

Avdelningen för förbränningsfysik, Fysiska Institutionen

Avdelningen för förbränningsfysik är en av fem avdelningar på LTH-delen av Fysiska Institutionen. Vi blev en egen avdelning 1991 och har sedan dess expanderat. Vi är nu ca 60 personer, varav hälften är doktorander.

De huvudsakliga forskningsinriktningarna på avdelningen är avancerad lasermätteknik, kemiska reaktionsmekanismer, katalys, förbränning, och luftföroreningar. Lasermättekniker utvecklas baserade på kunskaper i fysik, optik, kvantmekanik, och atom- och molekylfysik.

Förutom att vi deltar i att undervisa på fysikgemensamma kurser så har vi ett antal valbara kurser som vi välkomnar er till; Grundläggande förbränning (VT2), Laserbaserad diagnostik (VT1) och Molekylfysik (HT2-udda år). Tycker ni att vår verksamhet verkar spännande så kontakta oss gärna för examensarbete mot slutet av er utbildning. Vi lägger upp aktuella examensarbeten på vår hemsida www.forbrf.lth.se. Om ni inte hittar något aktuellt på hemsidan kan vi ändå oftast erbjuda något efter direkt kontakt med oss.

Innehållsförteckning

	sida
1. Mål med laborationen i Förbränning	2
2. Laborationsförberedelser	2
3. Förberedelseuppgifter	2
4. Laborationens genomförande	3
5. Laborationsredovisning	4
Appendix 1: Teori	
Appendix 2: <i>Basic theory for thermocouples</i>	

1. Syfte med laborationen i Förbränning

- Att träna de termodynamiska begreppen så att ökad insikt erhålls om temperatur, entalpi, entropi, och värmekapacitet, och sambanden dem emellan. Detta görs bl.a. genom beräkningar av reaktionsentalpier och flamtemperaturer.
- Att tillämpa termodynamik på förbränningsprocesser.
- Att få insikt i de processer som sker vid förbränning.
- Att få träning i att utföra och analysera experiment.
- Att reflektera över mätteknikers möjligheter och begränsningar.

2. Laborationsförberedelser

Läs både laborationsinstruktionen och teoriavsnittet i Appendix A före laborationstillfället. Det finns också ett Appendix B som beskriver temperaturmätning med termoelement. Detta behöver ni inte läsa till laborationen utan se det som tillägglitteratur. Till laborationen finns några förberedelseuppgifter, se nedan. Dessa ska lösas av varje laborant och lämnas till laborationshandledaren vid laborationens början. Ta med räknare och skrivmateriel till laborationen.

Var försiktig med elektricitet, laserstrålning, lågor, kemikalier, etc. Var rädd om laboratorieutrustning och dig själv. Ytterkläder får av säkerhetsskäl inte förvaras i laboratorierna utan enbart i lektionssalarna. Var uppmärksam på informationen som ges av laborarieansvariga om var skyddsutrustning som brandsläckare, brandfilt och första hjälpen-utrustning finns.

Handledaren är skyldig att avvisa elever som kommer för sent eller är dåligt förberedda. Eftersom inga restlaborationer ges är möjligheten att ta igen ett missat laborationstillfälle liten.

Om du på grund av sjukdom är förhindrad att delta i en laboration ska du före laborationens början sjukanmäla dig på mail: per-erik.bengtsson@forbrf.lth.se. Vi försöker då placera dig i en annan laborationsgrupp.

Teckningslista för laborationen kommer att finnas tillgänglig i god tid före laborationens början. För att garanteras plats på laborationen ska du vara anmäld före det första laborationstillfället. Fyll i första hand i de första laborationstiderna så att inga tidiga laborationer går med för få deltagare.

3. Förberedelseuppgifter

1. Beräkna den frigjorda energin för en stökiometrisk reaktion av metan och luft till koldioxid och vatten vid temperaturen 298 K och trycket 0.1 MPa. Beräkna det högre och det lägre värmevärdet.
2. Standardbildningsentalpierna för olika ämnen är både negativa och positiva i Appendix A, Tabell 1. Utnyttja denna tabell för följande fråga. Vid svetsning används ofta acetylen från en gastub. Det är känt att det är förenat med stor explosionsrisk att utsätta en acetylentub för värme. Varför är det mer riskabelt än för en gastub med metan?
3. I Appendix A, Figur 2 visas kurvor för reaktanternas och produkternas entalpiändring med temperatur. Varför ökar riktningskoefficienten för kurvan med ökad temperatur. Ledning: Hur beror molekylernas frihetsgrader (translation, vibration, rotation) på temperaturen?

4. Laborationens genomförande

1. Inledning (~ 20 min.)

Eventuella frågor kring teori- och laborationshäfte.
Förhör och genomgång av förberedelseuppgifterna.

2. Beräkning av flamtemperatur för metan/luft-flamma (~ 25 min.)

Beräkna med hjälp av tabeller den adiabatiska flamtemperaturen för en metan/luft-flamma med $\Phi = 1$, $p = 0.1$ MPa och med starttemperaturen 298 K.

3. Experiment (~ 1 tim. 30 min.)

a) Experimentell bestämning av flamtemperatur i metan/luftflamma.

Temperaturen ska kartläggas i en s.k. Bunsentyp-flamma med hjälp av termoelement.

- Gör mätningar i metan/luftflammar med två olika flödesinställningar:

I: Metan 0.48 l/min., Luft 3.5 l/min.

II: Metan 0.38 l/min., Luft 3.6 l/min.

Utnyttja två olika termoelement, märkta A och B. Båda är av typ R (se Appendix B), men har olika storlek. *Detaljerad information om mätningarnas utförande ges vid laborationstillfället.*
Utrustning: brännare, flödesmätare, två olika termoelement, avläsningsinstrument, translatorer

b) Reflektion och diskussion kring mätresultat

- Jämför temperaturprofiler från metan/luftflammar med olika värden på flödena.
- Jämför temperaturprofiler uppmätta med olika termoelement.
- Jämför experimentellt uppmätta temperaturer med teoretiskt beräknade.

Reflektera över resultaten som har erhållits.

Diskutera felkällor och identifiera begränsningar för mättekniken.

Försök att med ledning av försöksresultaten förstå hur förbränningsförloppet sker.

4. Redovisning av laboratiormätningar (~1 tim.)

- a. Grupperna redovisar sina erfarenheter/frågor. Diskussion med redovisning av de olika gruppernas slutsatser. Diskussion om felkällor.
- b. Genomgång av resultaten och diskussion
- c. Diskussion kring laborationsredovisning

5. Avslutande laboratordemonstration (~ 20 min.)

Visning av hur laserteknik kan användas för att skapa temperaturbilder i flammar baserat på Rayleighspridning.

5. Laborationsredovisning

Rapportens innehåll

- En laborationsrapport ska skrivas med lämpligt ordbehandlingsprogram, och vara utförlig.
- Det finns en mall som kan användas och den består av ett försättsblad och en sida som beskriver syfte, experimentuppställning och utförande. Mallen kan laddas ner från hemsidan: <http://www.matfys.lth.se/education/FMFF05/>. På försättsbladet skrivs namn på laboranterna, handledarens namn, datum för utförandet, och datum för inlämningen.
- Skriv en kortfattad teoridel.
- Samtliga beräkningar som utförts under laborationen ska redovisas i laborationsrapporten.
- Resultaten från era experiment ska redovisas med mätvärden i tabellform och grafiskt i de fall det är tillämpligt. Varje graf numreras, förses med självförklarande text och refereras till från texten.
- Plotta γ_1 - γ_{10} för de tre uppmätta flammorna i samma diagram. (Plotta inte bara linjer utan mätpunkterna ska synas i diagrammet!)
- Plotta γ_1 för de fyra flamfallen (IA,IIA,IB,IIB) i ett diagram som visar temperatur som funktion av blandningsförhållandet Φ . Nedladdning kan ske från <http://www.matfys.lth.se/education/FMFF05/>.
- En stor del av laborationen används till diskussion av era observationer. Denna diskussion är viktig för er förståelse. Utgå från era egna mätresultat för förklaringar och diskussion i er laborationsrapport. Speciellt viktigt är det att beskriva observationer i termodynamiska termer. Denna laboration har relativt öppna frågeställningar där diskussionsavsnittet blir extra viktigt. Kan mätresultaten förklaras utifrån känd teori? Vilka mätonoggrannheter finns?
- Rapporten ska innehålla en diskussion om möjligheter och begränsningar för både termoelement och lasermätmetoder för temperaturmätning i förbränningsprocesser, baserat på era erfarenheter från laborationen.
- Ett informationsblad om strålningskorrektioner från termoelement finns att ladda ner på <http://www.matfys.lth.se/education/FMFF05/>.
- Under demonstrationen beskrivs också den fysikaliska princip som ligger till grund för temperaturmätning med Rayleighspridning, beskriv den kortfattat!
- Rapporten ska dessutom innehålla svar på frågorna:
 1. Vad händer med temperaturen i produktzonen från en förbränning om kvävgasen i luften byts ut mot argon eller mot koldioxid? Motivera i termodynamiska termer!
 2. Fossila bränslen anses bidra till den utökade växthuseffekten, dvs att klimatet blir varmare, genom utsläpp av framförallt koldioxid. Det är då önskvärt att det produceras en liten mängd koldioxid per producerad energimängd. Kol ger 80-85 kg CO₂/GJ, och olja ger ca 70 kg CO₂/GJ. Stämmer det att naturgas är mer gynnsamt ur denna aspekt? Beräkna motsvarande värde för **naturgas** och **gasol** och jämför med olja och kol.
[Ledning 1: Naturgas från Nordsjön består till 91% av metan. Antag att all naturgas är metan. Utnyttja beräkningarna utförda i Förberedelseuppgift 1. Ledning 2: Gasol består nästan bara av propan. Antag att gasol är propan. Utnyttja beräkningarna från föreläsningen om förbränning.]

Rapportinlämning

Laborationsrapporten ska skickas elektroniskt till handledaren inom en vecka efter laborationstillfället. Handledaren kommer då att inom en vecka från inlämningsdatum lämna tillbaka laborationsrapporten antingen godkänd eller underkänd. Är den underkänd ska den snarast kompletteras enligt handledarens anvisningar. Den korrigerade versionen ska då bifogas. Tänk på att även en utmärkt rapport kan behöva komplettering!

Observera också att sista datum då laborationsrapporten ska vara godkänd är den 15/1 2020. Återstår det efter detta datum laborationer där rapporten ej är godkänd är hela laborationen underkänd och måste utföras på nytt vid framtida laborationstillfälle.

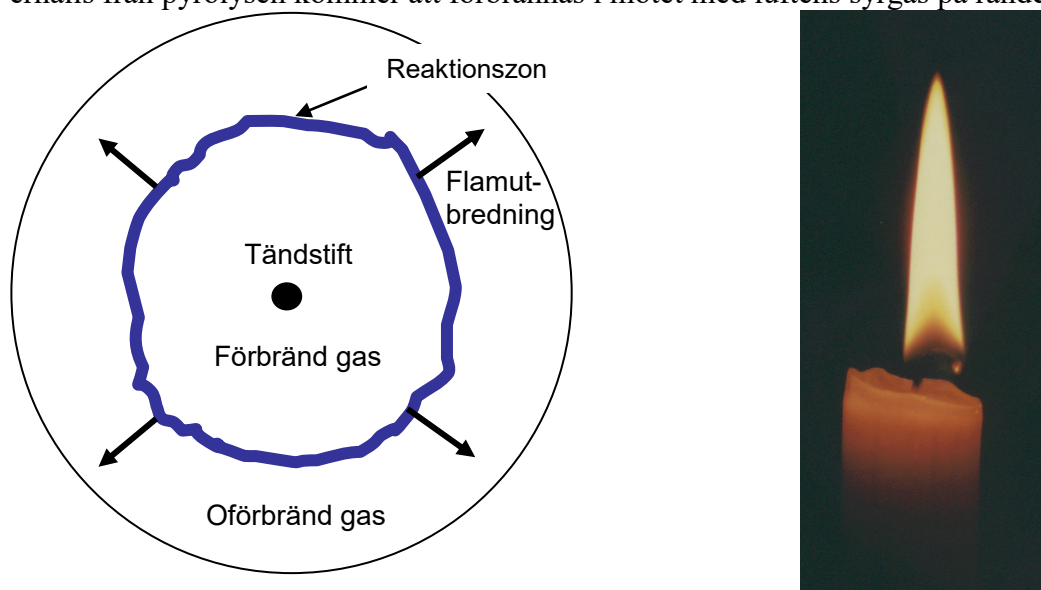
Appendix A: Teori

Innehåll	sida
1.1 Förbränning	1
1.2 Termokemi	3
1.3 Beräkning av flamtemperatur	6
1.4 Kemisk jämvikt	8
1.5 Termodynamiska data	12
1.6 Appendix: Fördjupad diskussion om kemisk jämvikt för den intresserade	18

1.1 Förbränning

Förbränning är en mycket viktig process inom en rad områden i vårt moderna samhälle, såsom energiförsörjning, transporter, och industriprocesser. Det är faktiskt så att mer än 80% av den energi som används i världen har sitt ursprung i förbränningsprocesser. Förbränning erbjuder ett enkelt sätt att utvinna energi, men tyvärr också utsläpp av olika typer av föroreningar, bl.a. kväveoxider och partiklar. Kunskap om de grundläggande processerna vid förbränning är viktig av många anledningar, t.ex. för att kunna effektivisera förbränningsprocesser och samtidigt minimera mängden föroreningar, men också för att öka förståelsen om orsaken till oönskade fenomen såsom explosion, detonation, och brandspridning.

Förbränning sker i **flammar** (detsamma som **lågor** i vardagligt tal), och dessa kan karakteriseras på olika sätt. Den viktigaste skillnaden mellan olika flamtyper är den mellan förblandade flammor och diffusionsflammar. I en förblandad flamma blandas bränsle och luft innan förbränningen sker, medan förbränningen i en diffusionsflamma sker i mötet mellan bränsle och oxidant (oftast syrgasen i luft). Ett exempel på en förblandad flamma är förbränning i en bensinmotor (se Fig. 1a). Bränsle/luft-blandningen antänds i cylindern med en gnista från tändstiftet. Reaktionszonen utbreder sig genom blandningen och når till slut cylinderväggen. När det gäller diffusionsflammar så är en stearinljuslåga ett bra exempel (se Fig. 1b). I denna sugs bränslet upp längs veken och förångas. Bränslet och de produkter som erhålls från pyrolysen kommer att förbrännas i mötet med luftens syrgas på randen av flamman.



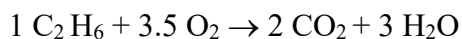
Figur 1. a) Schematisk bild på förbränning i en cylinder i en bensinmotor där reaktionszonen utbreder sig mot cylinderväggen. b) Stearinljuslåga där förbränningen sker på den yttre randen av flamman, utanför det gula området.

I fortsättningen kommer vi huvudsakligen att diskutera förbränning i förblandad flamma då detta är ett enklare system att studera termodynamiskt. Starttillståndet är den oförbrända gasblandningen och sluttillståndet är de förbrända produkterna. I förloppet från starttillstånd till sluttillstånd kommer en del av gaserna att omvandlas kemiskt till andra gaser och nå en högre temperatur. Med kunskaper i termodynamik kan vi beräkna hur mycket energi som frigörs vid denna process, hur hög sluttemperaturen blir, och vilka ämnen som finns i produkterna. Det är värt att notera att termodynamiken inte säger något om huruvida reaktionerna sker och inte heller hur snabbt reaktionerna i så fall sker. För att få kunskap om detta måste reaktionskinetik beaktas.

I Figur 1 illustrerades hur en flamma utbreder sig genom cylindern. Nästan all energifrigörelse sker i reaktionszonen. Denna zon förflyttar sig i riktning mot den oförbrända gasen genom diffusion av ämnen och värme. För att få reaktionszonens förflyttning att gå snabbare ökas turbulensen i motorer så att även konvektionen bidrar till reaktionszonens förflyttning. I reaktionszonen finns en stor temperaturgradient från den oförbrända gasen till ca 2500 K i den förbrända gasen. Det blå ljuset i förbränningsprocesser, t.ex. i stearinljuslågor visar var reaktionszonen befinner sig. Reaktionszonen kallas ofta också för *flamfront*.

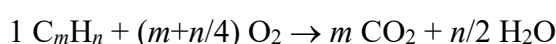
I en förblandad flamma kan förhållandet mellan mängden bränsle och oxidant regleras, och detta förhållande påverkar i mycket hög grad vilken produktgassammansättning som erhålls från förbränningen. Förhållandet mellan koncentrationen av bränsle och oxidant kallas för blandningens *stökiometri*. Det finns olika sätt att ange detta mått, och vi ska här beskriva det vanligaste; blandningsförhållandet Φ .

Vi gör det förenklade antagandet att ett bränsle, i det här exemplet etan (C_2H_6), förbränns fullständigt med syrgas till koldioxid och vatten. Vi finner då att det krävs 3.5 mol syrgas på varje mol etan för bildning av 2 mol koldioxid och 3 mol vatten:



Denna reaktion är balanserad, dvs det finns lika många kolatomer, syreatomer, och väteatomer på vardera sidan av pilen; 2 kolatomer, 7 syreatomer, och 6 väteatomer. (Vid kemiska reaktioner konserveras antalet atomer av varje atomslag men inte antalet molekyler av ett molekyllslag.) Om en verklig blandning har 3.5 gånger mer syrgas än etan, alltså precis som formeln ovan anger, så kallas den blandningen stökiometrisk, och blandningsförhållandet är då definitionsmässigt lika med ett, dvs $\Phi = 1$. En blandning som har förhållandevis mer bränsle än så har $\Phi > 1$ och kallas för rik (bränslerik) medan en blandning med $\Phi < 1$ kallas för mager (bränslefattig).

I en mer allmän beskrivning vid förbränning av ett godtyckligt kolväte, C_mH_n , kan följande reaktion skrivas för ”fullständig” förbränning:



Vidare definieras blandningsförhållandet:

$$\Phi = \frac{\text{antal mol bränsle per mol syrgas i aktuell blandning}}{\text{antal mol bränsle per mol syrgas i en stökiometrisk blandning}}$$

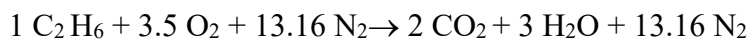
Som ett exempel har en blandning med 2 mol etan och 4 mol syrgas ett blandningsförhållande $\Phi = (2/4)/(1/3.5) = 1.75$. Den är alltså bränslerik.

Reaktionen ovan mellan etan och syrgas, $[1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 3.5 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}]$, är en totalreaktion. Den beskriver inte vad som händer rent kemiskt utan enbart vad man får för huvudprodukter vid en fullständig reaktion. Den kan användas för att beräkna maximalt frigjord energi vid reaktionen.

Det är värt att notera följande saker:

- 1) Totalreaktionen med stökiometriska koefficienter är en teoretisk konstruktion. Vid verkliga förbränningsituationer bildas inte enbart CO_2 och H_2O , utan beroende på att systemet strävar mot kemisk jämvikt också bl.a. CO och H_2 vid de höga temperaturerna som finns i produktgasen.
- 2) Totalreaktionen beskriver enbart vilka reaktanter som finns och vilka produkter som erhålles om det sker en fullständig förbränning av reaktanterna. Ingenting sägs om de specifika reaktionerna som sker i en verklig förbränningsreaktion. Reaktionerna för ett enkelt kolväte kan innefatta hundratals ämnen, och dessa reaktioner beskrivs i omfattande kemiska mekanismer. Termokemiska beräkningar baseras dock på skillnader mellan starttillstånd och sluttillstånd för olika variabler, i det här fallet mellan reaktanter och produkter, och den verkliga reaktionsvägen är utan betydelse.
- 3) Om vi vet blandningsförhållandet för en brännbar blandning kan vi också uttala oss om vilka molekyler vi har i produkterna. Om vi har en bränslemager blandning finns det överskott på syrgas i reaktanterna och en del av syrgasen kommer att undgå att reagera och sedan finnas i produktgasen. I en bränslerik blandning kommer inte fullständig förbränning att ske. Dock kommer inte bränslet i sig att finnas kvar i produktgasen utan istället de ofullständigt förbrända molekylerna vätgas och kolmonoxid kommer att finnas där.
- 4) Ett annat sätt att ange blandningens stökiometri är att ange luftöverskottstalet, λ . Detta är definierat som $\lambda = 1/\Phi$. (*Obs! Vid den årliga bilbesiktningen mäts λ -talet i avgaserna med en så kallad lambdasond. För att bilen ska bli godkänd tillåts värdet skilja sig någon procent från 1.*)

Om nu etan förbränns med luft så vet vi att förhållandet mellan antalet mol kvävgas och syrgas är 3.76 (om vi antar 21% syrgas och att resten är kvävgas). Det betyder att reaktionsformeln får följande utseende:



Ett vanligt sätt att ange koncentrationen av ett ämne är i form av molfraktionen, X_i , där $\sum X_i = 1$ i en gasblandning. Molfraktionen etan för en stökiometrisk blandning med luft är alltså; $X_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1/(1+3.5+13.16) = 0.057$, dvs reaktanterna innehåller 5.7% etan.

1.2 Termokemi

Energien hos ett enskilt kemiskt ämne kan beskrivas med den *inre energin*, U , eller som *entalpin*, H , där definitionsmässigt $H = U + pV$. Den inre energin är energin i molekylen i form av rotationer, vibrationer, translation och eventuell elektronisk excitation. Termen pV kan relateras till mekaniskt arbete som utförs på eller av ett system. Då varken den inre energin

eller entalpin enkelt kan mätas i absoluta tal är det nödvändigt att ange ett *referensförhållande*, vilket innebär ett referenstryck p^0 (nästan alltid 0.1 MPa) och en referenstemperatur T^0 . Denna temperatur väljs oftast till 298 K. Nu inför vi begreppet *standardtillstånd* som är det stabila tillståndet av ett rent ämne vid *referensförhållandet*. Standardtillståndet är $N_2(\text{gas})$ för kväve, $O_2(\text{gas})$ för syre, $H_2(\text{gas})$ för väte, och C_{grafit} för kol. Entalpin för vart och ett av dessa standardtillstånd är definitionsmässigt noll vid referensförhållandet. Från dessa definitioner är det nu möjligt att härleda standardbildningsentalpin, $\Delta H_{f,298}^0$, för alla andra ämnen. Superskript, 0, står för standardtillstånd, subskript, f, står för bildning (eng: formation), och 298 för den specificerade referenstemperaturen. I tabell 1 kan man utläsa att 393.52 kJ kommer att frigöras då 1 mol CO_2 bildas från standardtillstånden [C_{grafit} och syrgas] vid $T^0=298$ K och $p^0 = 0.1$ MPa.

Tabell 1. Standardbildningsentalpin, $\Delta H_{f,298}^0$, för olika ämnen ($p^0=0.1$ MPa, $T^0=298$ K)

		$\Delta H_{f,298}^0$ (kJ/mol)
SO_3	svaveltrioxid	-395.76
CO_2	koldioxid	-393.52
SO_2	svaveldioxid	-296.84
$H_2O(l)$	vatten, vätskefas	-285.10
$C_8H_{18}(l)$	oktan	-250.31
$H_2O(g)$	vatten, gasfas	-241.83
$CH_3OH(l)$	metanol, vätska	-239.00
$CH_3OH(g)$	metanol, gas	-201.54
C_4H_{10}	butan	-124.90
CO	kolmonoxid	-110.53
C_3H_8	propan	-103.85
CH_4	metan	-74.87
NH_3	ammoniak	-45.90
N_2	kvävgas	0
H_2	vätgas	0
$C_{\text{grafit}}(s)$	kol, grafit	0
O_2	syrgas	0
SO	svavelmonoxid	5.01
NO_2	kvävedioxid	33.10
C_2H_4	etylen (eten)	52.47
NO	kväveoxid	90.29
O_3	ozon	142.67
H	väte	218.00
C_2H_2	acetylen (etyn)	226.73
O	syre	249.17
N	kväve	472.68
$C(g)$	kol, gasfas	716.67

Det kan noteras att ett negativt tal för standardbildningsentalpin, $\Delta H_{f,298}^0$, innebär att energi frigörs när man bildar substansen från ämnenas standardtillstånd. Vatten bildat i vätskefas har $\Delta H_{f,298}^0 = -285.10$ kJ/mol medan $\Delta H_{f,298}^0 = -241.83$ för vatten bildat i gasfas. Kondensering av

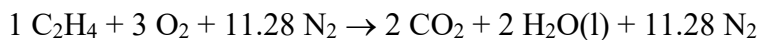
en mol vatten från gasfas till vätskefas vid 298 K frigör alltså 43.27 kJ. Nu kan den maximala energin som kan erhållas från en reaktion beräknas för olika bränslen och oxidanter. Denna reaktionsentalpi kan beräknas från standardbildningsentalpierna enligt Exempel 1.

Exempel 1

Beräkna reaktionsentalpin för en stökiometrisk blandning av eten och luft vid $p=0.1$ MPa och $T=298$ K för antagandet att vatten bildas i vätskefas.

Lösning

Utgå från 1 mol eten, C_2H_4 . För fullständig förbränning av 1 mol C_2H_4 till CO_2 och H_2O kan följande totalreaktion skrivas:



2 mol CO_2 och 2 mol H_2O måste bildas för att balansera antalet kolatomer och antalet väteatomer på båda sidorna om pilen. Det finns då 6 syreatomer på produktsidan. Alltså måste det krävas 3 mol O_2 . Antalet mol kvävgas för varje mol syrgas är ≈ 3.76 , då luft består av 21% syrgas och resten för enkelhetens skull anses vara kvävgas ($0.79/0.21 \approx 3.76$, och $3 \cdot 3.76$ är 11.28). Egentligen är andelen argon i luft $\sim 1\%$ och andelen kvävgas $\sim 78\%$.

Reaktionsentalpin beräknas med hjälp av standardbildningsentalpierna i Tabell 1 på följande sätt:

$$\Delta H_{reaktion} = \sum(\Delta H_{f,298}^0)_{produkter} - \sum(\Delta H_{f,298}^0)_{reaktanter} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{298} = & 2 \cdot \Delta H_{f,298}^0(CO_2) + 2 \cdot \Delta H_{f,298}^0(H_2O(l)) + 11.28 \cdot \Delta H_{f,298}^0(N_2) \\ & - 1 \cdot \Delta H_{f,298}^0(C_2H_4) - 3 \cdot \Delta H_{f,298}^0(O_2) - 11.28 \cdot \Delta H_{f,298}^0(N_2) \end{aligned}$$

Detta medför att

$$\begin{aligned} \Delta H_{298} = & 2 \cdot (-393.52) + 2 \cdot (-285.10) + 11.28 \cdot (0) - 1 \cdot (52.47) - 2 \cdot (0) - 11.28 \cdot (0) = \\ & -1409.71 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Svar: Den frigjorda energin $Q = -\Delta H = 1409.71$ kJ per mol eten vid $T=298$ K och $p=0.1$ MPa.

Kommentarer:

1. Minustecknet före 1409.71 kJ indikerar att 1409.71 kJ frigörs per mol eten.
2. Detta är den maximala energimängd som kan frigöras om reaktanterna har temperaturen 298 K och produkterna efter reaktionen också har samma temperatur.
3. Observera att kvävgasen inte tas med i beräkningen. Kvävgasen kan betraktas som inert, dvs den deltar inte i reaktionerna. Det är inte helt sant då en viss del av kvävgasen kommer att bilda kväveoxid vid hög temperatur.
4. Observera att det finns två värden på standardbildningsentalpin för vatten, en för bildning i vätskefas (l) [eng: liquid] och en för bildning i gasfas (g). Vid 298 K är det rimligt att utföra beräkningen för vatten bildat i vätskefas.

I förbränningsammanhang är det intressant att veta hur mycket energi som kan erhållas då 1 mol av ett bränsle reagerar fullständigt till koldioxid och vatten. Denna energi kallas

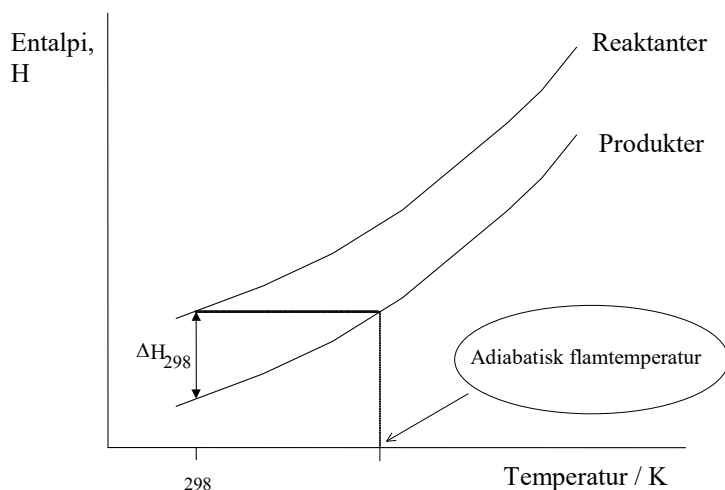
förbränningsvärme. Det är just detta vi har beräknat i Exempel 1. I en del ingenjörböcker ser man benämningen värmevärde för förbränningsvärme. Ibland talas det om *högre värmevärde* och *lägre värmevärde*. Det högre värmevärdet är det förbränningsvärme som beräknas då vatten bildas i vätskefas medan det lägre värmevärdet erhålls från en beräkning med vatten bildat i gasfas. Ibland kallas det högre värmevärdet också för kalorimetriskt värmevärde medan det lägre värmevärdet kallas för effektivt värmevärde.

Värmevärdet erhålls genom att den frigjorda energin som beräknats ovan divideras med molvikten för bränslet. I exemplet med eten som har molvikten 28.0 g/mol blir det högre värmevärdet ($1409.71/28.0 =$) 50.3 MJ/kg.

1.3. Beräkning av flamtemperaturer

Den frigjorda energin från en förbränningsprocess åtgår till att höja temperaturen i systemet. Om inga förluster inträffar så säger man att adiabatiska förhållanden råder. Det är naturligtvis aldrig helt sant i praktiken eftersom det sker vissa förluster t.ex. genom värmeledning till flamhållare och brännarmunstycken, och genom strålning. Men låt oss för enkelhetens skull bortse från förluster och anta att den adiabatiska flamtemperaturen erhålls vid en förbränningsprocess. Det åskådliggörs i Figur 2 där entalpins variation med temperatur återges schematiskt för reaktanter och produkter.

Reaktanterna kommer vid en viss temperatur, t.ex. 298 K, att ha en viss entalpi. (I Exempel 1 hade reaktanterna totala entalpin 52.47 kJ, dvs summan av standardbildningsentalpierna.) Om samma gasblandning av reaktanter har högre temperatur är naturligtvis entalpin högre. Hur mycket energi som krävs för att höja temperaturen 1 grad kallas värmekapacitet. Värmekapaciteten vid konstant tryck betecknas C_p . I Figur 2 är $C_p = (\delta H / \delta T)_p$, dvs riktningskoefficienten för tangenten till kurvan.

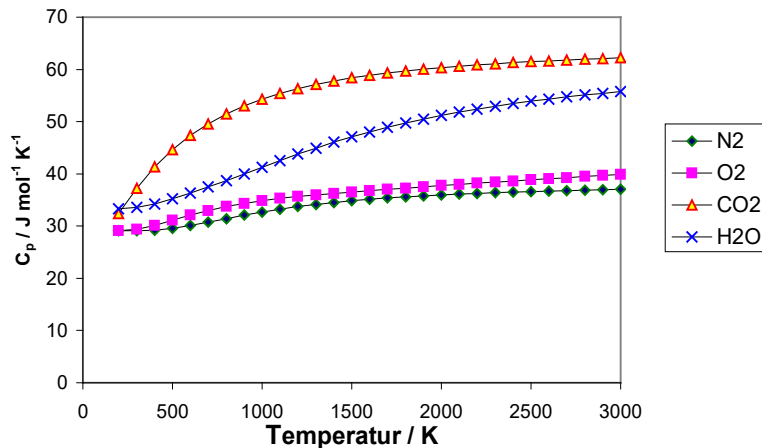


Figur 2. Schematisk bild som illustrerar entalpins variation med temperaturen för reaktanter och produkter, och hur sluttemperaturen erhålls från en adiabatisk förbränningsprocess.

Produkterna har en lägre entalpi vid samma temperatur om energi frigörs i processen. Skillnaden mellan produkternas och reaktanternas entalpi, dvs den frigjorda energin höjer produkternas temperatur, och om reaktionen till produkter sker adiabatiskt (förlustfritt) kommer produkterna att ha samma entalpi som reaktanterna. Entalpin kommer att motsvara en viss flamtemperatur som i den schematiska bilden i Figur 2 kan avläsas på x-axeln. Man kan se det som att den energi som frigörs om reaktionen sker vid 298 K kommer att fördelas på de

bildade produkterna och höja deras temperatur. Hur hög temperaturen blir beror på produkternas totala värmekapacitet.

Frågan är nu varför värmekapaciteten skiljer sig för olika ämnen. Studera Figur 3 som visar värmekapacitetens ändring med temperaturen för olika ämnen, och observera att fleratomiga molekyler har ett högre värde på värmekapaciteten än diatomära molekyler. Framförallt beror det på att fleratomiga molekyler har fler frihetsgrader än diatomära molekyler.



Figur 3. Värmekapacitetens variation med temperatur för några olika molekyler med förbränningsrelevans.

Entalpin vid temperaturen T_f i produktgasen kan beräknas enligt

$$H^0(T_f) - H^0(T_i) = \int_{T_i}^{T_f} C_p(T)_{\text{produkter}} dT \quad (2)$$

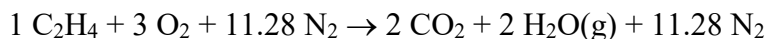
Genom kunskap om hur mycket energi som har frigjorts kan sluttemperaturen, T_f , beräknas om vi vet initialtemperaturen och produktgasens sammansättning och därigenom C_p för produkterna.

Exempel 2

Beräkna den adiabatiska flamtemperaturen för en stökiometrisk eten/luft-flamma om antagandet görs att reaktanternas temperatur är 298 K och att enbart koldioxid och vatten bildas. Kvävgas anses oförbrukat vid reaktionen.

Lösning

Den här lösningen följer direkt på lösningen av Exempel 1. Den frigjorda energin beräknades där till 1409.71 kJ per mol eten som förbrukades. Det som skiljer i den här beräkningen är att vatten vid flamtemperaturer finns i form av vattenånga. Vi beräknar av den anledningen den frigjorda energin för reaktionen med bildning av vattenånga istället.



Vi får då resultatet att 1334.84 kJ frigörs per mol eten som förbränns om både reaktanter och produkter har temperaturen 298 K. Den frigjorda energin används ju till att värma upp produktgasen. Vi ska nu beräkna den adiabatiska flamtemperaturen. Detta görs genom en integration enligt Ekvation 2. För detta måste man känna till hur C_p varierar med temperaturen för olika ämnen. Ofta beskrivs detta med polynom men här kommer vi att använda oss tabellvärden. Följande beräkning ska alltså utföras för att erhålla en sluttemperatur T_f .

$$-\Delta H = \int_{298}^{T_f} (2 \cdot C_{p,CO_2} + 2 \cdot C_{p,H_2O} + 11.28 \cdot C_{p,N_2}) dT$$

I bifogade tabeller i denna teoridel finns integrationen för de enskilda ämnena gjorda för olika ämnen, och dessa värden utnyttjas här. Beräkningen blir då följande:

$$-\Delta H = 2 \cdot \{H^0(T_f) - H^0(T_{298})\}_{CO_2} + 2 \cdot \{H^0(T_f) - H^0(T_{298})\}_{H_2O} + 11.28 \cdot \{H^0(T_f) - H^0(T_{298})\}_{N_2}$$

Prova några olika temperaturer T_f och beräkna det högra ledet (HL) av ekvationen

$$T_f=2500 \text{ K: HL} = 2 \cdot 121.917 + 2 \cdot 99.108 + 11.28 \cdot 74.296 = 1280.11$$

$$T_f=2600 \text{ K: HL} = 2 \cdot 128.073 + 2 \cdot 104.520 + 11.28 \cdot 77.963 = 1344.61$$

$$T_f=2700 \text{ K: HL} = 2 \cdot 134.246 + 2 \cdot 109.973 + 11.28 \cdot 81.639 = 1409.32$$

Detta värde ska jämföras med det värde som erhöles för den frigjorda energin 1334.84 kJ.

Linjär interpolation ger sluttemperaturen, $T \approx 2500 + 100 \cdot [(1334.84 - 1280.11) / (1344.61 - 1280.11)] \approx 2585 \text{ K}$.

Kommentar:

Det kan tyckas märkligt att beräkningen gjordes för bildning av vattenånga i gasfas vid 298 K, då det uppenbart är så att vatten är i vätskefas vid 298 K. Vi kunde också ha räknat på vattnets bildning i vätskefas, vilket lett till mer energi. Dock hade vi i det fallet varit tvungna att ta med ångbildningsentalpin vid fasförändringen från vatten i vätskefas till gasfas vid 100 °C, vilket hade medfört att slutresultatet hade blivit detsamma.

1.4 Kemisk jämvikt

Kemiska reaktioner blir inte alltid fullständiga, vilket i förbränningsituationer innebär att den gasblandning vi har i avgaserna inte motsvarar den som ges av den stökiometriska formeln. I produktgasen från förbränning av ett kolväte med luft vid $\Phi=1$ har vi alltså inte enbart koldioxid, vatten och kvävgas utan även andra ämnen, t.ex. kolmonoxid, vätgas och syrgas. Vid så höga temperaturer som 2000 K och däröver är ämneskoncentrationerna oftast i kemisk jämvikt med varandra. Detta gäller när temperaturen inte skiftar för snabbt och de kemiska reaktionerna då kan ske med så hög hastighet att den kemiska jämvikten upprätthålls. I detta avsnitt ges en kort diskussion om kemisk jämvikt i förbränningsammanhang. Vi börjar med ett räkneexempel.

Exempel 3

Bestäm om reaktionen $1 \text{ H}_2 + 0.5 \text{ O}_2 \rightarrow 1 \text{ H}_2\text{O}$ är spontan vid $T=298 \text{ K}$ och $p=0.1 \text{ MPa}$?

Lösning

Vi har dubbelt så många mol vätgas som mol syrgas, alltså en stökiometrisk blandning. Vi listar värden på ΔH_f^0 och entropin S^0 som hämtats från bifogade termodynamiska tabeller;

	1 H ₂	+ 0.5 O ₂	→ 1 H ₂ O		
ΔH_f^0	0	0	-241.826	kJ mol ⁻¹	vid 298 K
S^0	130.680	205.147	188.834	J mol ⁻¹ K ⁻¹	Vid 298 K

Om ovanstående reaktion sker fullständigt så att all vätgas och syrgas reagerar till vatten så erhåller vi den frigjorda energin som skillnaden i standardbildningsentalpier mellan produkter och reaktanter, dvs

$$\Delta H = \Sigma(\Delta H_f^0)_{\text{produkter}} - \Sigma(\Delta H_f^0)_{\text{reaktanter}} = 1 \cdot (-241.826) - 1 \cdot 0 - 0.5 \cdot 0 = -241.826 \text{ kJ}$$

per mol bränsle. Reaktionen är alltså exoterm, dvs energi frigörs vid reaktionen.

Nästa fråga är om reaktionen sker spontant vid 298 K och trycket 0.1 MPa. Detta kan vi inte säkert utläsa utifrån den beräkning vi utförde. För att kunna avgöra detta måste skillnaden i Gibbs fria energi, G , beräknas. Då $G = H - TS$ kan vi beräkna skillnaden i Gibbs fria energi mellan reaktanter och produkter på följande sätt:

$$\Delta G = \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - (1 \Delta H_f^0(\text{H}_2) + 0.5 \Delta H_f^0(\text{O}_2)) - T \{S^0(\text{H}_2\text{O}) - \{1 S^0(\text{H}_2) + 0.5 S^0(\text{O}_2)\}\} = 1 \cdot (-241.826) - 1 \cdot 0 - 0.5 \cdot 0 - 298 \cdot (188.834 \cdot 10^{-3} - (1 \cdot 130.680 \cdot 10^{-3} + 0.5 \cdot 205.147 \cdot 10^{-3})) = -228.59 \text{ kJ/mol.}$$

I och med att $\Delta G < 0$ (Gibbs fria energi är lägre i produkterna än i reaktanterna) så har vi visat att reaktionen spontant går från vätgas och syrgas till vatten.

Några kommentarer:

1. I tabell A.7 kan vi finna $\Delta G_f^0 = -228.58 \text{ kJ/mol}$, dvs nästan exakt det värde vi har räknat fram för ovanstående reaktion (bortsett från avrundningsskillnader). Att det blev just detta värde är helt naturligt eftersom värdet anger Gibbs fria energi för bildning av vatten från standardtillstånden för väte och syre, vilket just är vätgas och syrgas. Och det är just vätgas och syrgas som vi utgick från i vår beräkning.
2. Reaktionen mellan vätgas och syrgas går alltså spontant till vatten. Ändå kan vi ha en stökiometrisk blandning av vätgas och syrgas vid 298 K och $p=0.1 \text{ MPa}$ utan att det sker någon reaktion förrän vi antänder den med t.ex. en låga. Anledningen är att kemiska reaktioner oftast sker oerhört långsamt vid rumstemperatur. För att vätgas och syrgas ska reagera med varandra måste de vid kollisionen komma så nära varandra att bindningarna kan arrangeras om. Detta kan endast ske vid höga translationshastigheter hos molekylerna, vilket i sin tur är förknippat med höga temperaturer.
3. Beräkningen gjordes för bildning av vattenånga, vilket är något ofysikaliskt då vatten vid 298 K bildas i vätskefas. Men även för bildning av vatten i vätskefas är reaktionen spontan.

För dig som är extra intresserad finns i slutet av detta Appendix en fördjupad diskussion om kemisk jämvikt vid höga flamtemperaturer; kapitel 1.6.

1.5 Termodynamiska data

Termodynamiska data finns presenterade på följande sidor:

Tabell A.1	Kvävgas (N ₂)
Tabell A.2	Syrgas (O ₂)
Tabell A.3	Vätgas (H ₂)
Tabell A.4	Kolmonoxid (CO)
Tabell A.5	Kvävemonoxid (NO)
Tabell A.6	Koldioxid (CO ₂)
Tabell A.7	Vatten (H ₂ O), ånga
Tabell A.8	Metan (CH ₄)

Tabell A.1

Termokemiska data: Kvävgas (N₂)

ideal gas, molvikt 28.0134

T_r = 298.15 K, referenstryck = p⁰ = 0.1 MPa

T	C _p ⁰	S ⁰	H ⁰ -H ⁰ (T _r)	Δ _f H ⁰	Δ _f G ⁰
K	J/mol•K	J/mol•K	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
0	0	0	-8.670	0	0
100	29.104	159.811	-5.768	0	0
200	29.107	179.985	-2.857	0	0
298.15	29.111	191.609	0	0	0
300	29.124	191.789	0.054	0	0
400	29.125	200.181	2.971	0	0
500	29.165	206.739	5.911	0	0
600	29.249	212.176	8.894	0	0
700	29.387	216.866	11.937	0	0
800	29.580	221.017	15.046	0	0
900	30.110	224.757	18.223	0	0
1000	30.754	228.170	21.463	0	0
1100	31.433	231.313	24.760	0	0
1200	32.090	234.226	28.109	0	0
1300	32.697	236.943	31.503	0	0
1400	33.241	239.487	34.936	0	0
1500	33.723	241.880	38.405	0	0
1600	34.147	244.138	41.904	0	0
1700	35.378	246.275	45.429	0	0
1800	35.600	248.304	48.978	0	0
1900	35.796	250.234	52.548	0	0
2000	35.971	252.074	56.137	0	0
2100	36.126	253.833	59.742	0	0
2200	36.268	255.517	63.361	0	0
2300	36.395	257.132	66.995	0	0
2400	36.511	258.684	70.640	0	0
2500	36.616	260.176	74.296	0	0
2600	36.713	261.614	77.963	0	0
2700	36.801	263.001	81.639	0	0
2800	36.883	264.341	85.323	0	0
2900	36.959	265.637	89.015	0	0
3000	37.030	266.891	92.715	0	0
3100	37.096	268.106	96.421	0	0
3200	37.158	269.285	100.134	0	0
3300	37.216	270.429	103.852	0	0
3400	37.271	271.541	107.577	0	0
3500	37.323	272.622	111.306	0	0
3600	37.373	273.675	115.041	0	0
3700	37.420	274.699	118.781	0	0
3800	37.465	275.698	122.525	0	0
3900	37.508	276.671	126.274	0	0
4000	37.550	277.662	130.027	0	0

Tabell A.2

Termokemiska data för syrgas (O₂)

ideal gas, molvikt 31.9988

T_r = 298.15 K, Referenstryck = p⁰ = 0.1 MPa

T	C _p ⁰	S ⁰	H ⁰ -H ⁰ (T _r)	Δ _f H ⁰	Δ _f G ⁰
K	J/mol•K	J/mol•K	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
0	0	0	-8.683	0	0
100	29.106	173.307	-5.779	0	0
200	29.126	193.485	-2.868	0	0
298.15	29.376	205.147	0	0	0
300	29.385	205.329	0.054	0	0
400	30.106	213.871	3.025	0	0
500	31.091	220.693	6.084	0	0
600	32.090	226.451	9.244	0	0
700	32.981	231.466	12.499	0	0
800	33.733	235.921	15.835	0	0
900	34.355	239.931	19.241	0	0
1000	34.870	243.578	22.703	0	0
1100	35.300	246.922	26.212	0	0
1200	35.667	250.010	29.761	0	0
1300	35.988	252.878	33.344	0	0
1400	36.277	255.556	36.957	0	0
1500	36.544	258.068	40.599	0	0
1600	36.796	260.434	44.266	0	0
1700	37.040	262.672	47.958	0	0
1800	37.277	264.796	51.673	0	0
1900	37.510	266.818	55.413	0	0
2000	37.741	268.748	59.175	0	0
2100	37.969	270.595	62.961	0	0
2200	38.195	272.366	66.769	0	0
2300	38.419	274.069	70.600	0	0
2400	38.639	275.709	74.453	0	0
2500	38.856	277.290	78.328	0	0
2600	39.068	278.819	82.224	0	0
2700	39.276	280.297	86.141	0	0
2800	39.478	281.729	90.079	0	0
2900	39.674	283.118	94.036	0	0
3000	39.864	284.466	98.013	0	0
3100	40.048	285.776	102.009	0	0
3200	40.225	287.050	106.023	0	0
3300	40.395	288.291	110.054	0	0
3400	40.559	289.499	114.102	0	0
3500	40.716	290.677	118.165	0	0
3600	40.868	291.826	122.245	0	0
3700	41.013	292.948	126.339	0	0
3800	41.154	294.044	130.447	0	0
3900	41.289	295.115	134.569	0	0
4000	41.421	296.162	138.705	0	0

Tabell A.3

Termokemiska data för vätgas (H₂)

ideal gas. molvikt 2.01588

T_r = 298.15 K. Referenstryck = p⁰ = 0.1 MPa

T	C _p ⁰	S ⁰	H ⁰ -H ⁰ (T _r)	Δ _f H ⁰	Δ _f G ⁰
K	J/moe•K	J/mol•K	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
0	0	0	-8.467	0	0
100	28.154	100.727	-5.468	0	0
200	27.447	119.412	-2.774	0	0
298.15	28.836	130.680	0	0	0
300	28.849	130.858	0.053	0	0
400	29.181	139.216	2.959	0	0
500	29.260	145.737	5.882	0	0
600	29.327	151.077	8.811	0	0
700	29.441	155.606	11.749	0	0
800	29.624	159.548	14.702	0	0
900	29.881	163.051	17.676	0	0
1000	30.205	166.216	20.680	0	0
1100	30.581	169.112	23.719	0	0
1200	30.992	171.790	26.797	0	0
1300	31.423	174.288	29.918	0	0
1400	31.861	176.633	33.082	0	0
1500	32.298	178.846	36.290	0	0
1600	32.725	180.944	39.541	0	0
1700	33.139	182.940	42.835	0	0
1800	33.537	184.846	46.169	0	0
1900	33.917	186.669	49.541	0	0
2000	34.280	188.418	52.951	0	0
2100	34.624	190.099	56.397	0	0
2200	34.952	191.718	59.876	0	0
2300	35.263	193.278	63.387	0	0
2400	35.559	194.785	66.928	0	0
2500	35.842	196.243	70.498	0	0
2600	36.111	197.654	74.096	0	0
2700	36.370	199.021	77.720	0	0
2800	36.618	200.349	81.369	0	0
2900	36.856	201.638	85.043	0	0
3000	37.087	202.891	88.740	0	0
3100	37.311	204.111	92.460	0	0
3200	37.528	205.299	96.202	0	0
3300	37.740	206.457	99.966	0	0
3400	37.946	207.587	103.750	0	0
3500	38.149	208.690	107.555	0	0
3600	38.348	209.767	111.380	0	0
3700	38.544	210.821	115.224	0	0
3800	38.738	211.851	119.089	0	0
3900	38.928	212.860	122.972	0	0
4000	39.116	213.848	126.874	0	0

Tabell A.4

Termokemiska data för kolmonoxid (CO)

ideal gas. molvikt 28.0104

 $T_r = 298.15$ K. Referenstryck = $p^0 = 0.1$ MPa

T	C_p^0	S^0	$H^0 - H^0(T_r)$	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$
K	J/mol•K	J/mol•K	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
0	0	0	-8.671	-113.805	-113.805
100	29.104	165.850	-5.769	-112.415	-120.239
200	29.108	186.025	-2.858	-111.286	-128.526
298.15	29.142	197.653	0	-110.527	-137.163
300	29.142	197.833	0.054	-110.516	-137.328
400	29.342	206.238	2.976	-110.102	-146.338
500	29.794	212.831	5.931	-110.003	-155.414
600	30.443	218.319	8.942	-110.150	-164.486
700	31.171	223.066	12.023	-110.469	-173.518
800	31.899	227.277	15.177	-110.905	-182.497
900	32.577	231.074	18.401	-111.418	-191.416
1000	33.183	234.538	21.690	-111.983	-200.275
1100	33.710	237.726	25.035	-112.586	-209.075
1200	34.175	240.679	28.430	-113.217	-217.819
1300	34.572	243.431	31.868	-113.870	-226.509
1400	34.920	246.06	35.343	-114.541	-235.149
1500	35.217	248.426	38.850	-115.229	-243.740
1600	35.480	250.707	42.385	-115.933	-252.284
1700	35.710	252.865	45.945	-116.651	-260.784
1800	35.911	254.912	49.526	-117.384	-269.242
1900	36.091	256.859	53.126	-118.133	-277.658
2000	36.250	258.714	56.744	-118.896	-286.034
2100	36.392	260.486	60.376	-119.675	-294.372
2200	36.518	262.182	64.021	-120.470	-302.672
2300	36.635	263.809	67.683	-121.278	-310.936
2400	36.740	265.359	71.324	-122.133	-319.164
2500	36.836	266.854	74.985	-122.994	-327.356
2600	36.924	268.300	78.673	-123.854	-335.514
2700	37.003	269.695	82.369	-124.731	-343.638
2800	37.083	271.042	86.074	-125.623	-351.729
2900	37.150	272.345	89.786	-126.532	-359.789
3000	37.217	273.605	93.504	-127.457	-367.816
3100	37.279	274.827	97.229	-128.397	-375.812
3200	37.338	276.011	100.960	-129.353	-383.778
3300	37.392	277.161	104.696	-130.325	-391.714
3400	37.443	278.278	108.438	-131.312	-399.620
3500	37.493	279.364	112.185	-132.313	-407.497
3600	37.543	280.421	115.937	-133.329	-415.345
3700	37.589	281.450	119.693	-134.360	-423.165
3800	37.631	282.453	123.454	-135.405	-430.956
3900	37.673	283.431	127.219	-136.464	-438.720
4000	37.715	284.386	130.989	-137.537	-446.457

Tabell A.5

Termokemiska data för kväveoxid (NO)

ideal gas. molvikt 28.0104

 $T_r = 298.15 \text{ K}$. Referenstryck = $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$

T	C_p^0	S^0	$H^0 - H^0(T_r)$	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$
K	J/mol•K	J/mol•K	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
0	0	0	-9.192	89.775	89.775
100	32.302	177.031	-6.073	89.991	88.994
200	30.420	198.747	-2.951	90.202	87.800
298.15	29.845	210.758	0	90.291	86.600
300	29.841	210.943	0.055	90.292	86.577
400	29.944	219.529	3.040	90.332	85.331
500	30.486	226.263	6.059	90.352	84.079
600	31.238	231.886	9.144	90.366	82.822
700	32.028	236.761	12.307	90.381	81.564
800	32.767	241.087	15.548	90.398	80.303
900	33.422	244.985	18.858	90.417	79.041
1000	33.987	248.536	22.229	90.437	77.775
1100	34.468	251.799	25.653	90.457	76.508
1200	34.877	254.816	29.120	90.476	75.239
1300	35.226	257.621	32.626	90.493	73.969
1400	35.524	260.243	36.164	90.508	72.697
1500	35.780	262.703	39.729	90.518	71.425
1600	36.002	265.019	43.319	90.525	70.151
1700	36.195	267.208	46.929	90.526	68.878
1800	36.364	269.282	50.557	90.522	67.605
1900	36.514	271.252	54.201	90.511	66.332
2000	36.647	273.128	57.859	90.494	65.060
2100	36.767	274.919	61.530	90.469	63.788
2200	36.874	276.632	65.212	90.438	62.519
2300	36.971	278.273	68.904	90.398	61.251
2400	37.060	279.849	72.606	90.350	59.984
2500	37.141	281.363	76.316	90.295	58.720
2600	37.216	282.822	80.0334	90.231	57.458
2700	37.285	284.227	83.759	90.160	56.199
2800	37.350	285.585	87.491	90.081	54.943
2900	37.410	286.896	91.229	89.994	53.689
3000	37.466	288.165	94.973	89.899	52.439
3100	37.519	289.395	98.722	89.798	51.192
3200	37.570	290.587	102.477	89.689	49.948
3300	37.617	291.744	106.236	89.574	48.708
3400	37.663	292.867	110.000	89.451	47.472
3500	37.706	293.960	113.768	89.323	46.239
3600	37.747	295.022	117.541	89.189	45.010
3700	37.787	296.057	121.318	89.049	43.784
3800	37.825	297.065	125.098	88.903	42.563
3900	37.862	298.048	128.883	88.752	41.346
4000	37.898	299.008	132.671	88.596	40.132

Tabell A.6

Termokemiska data för koldioxid (CO₂)

ideal gas. molvikt 44.0098

T_r = 298.15 K. Referenstryck = p⁰ = 0.1 MPa

T	C _p ⁰	S ⁰	H ⁰ -H ⁰ (T _r)	Δ _r H ⁰	Δ _r G ⁰
K	J/mol•K	J/mol•K	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
0	0	0	-9.364	-393.151	-393.151
100	29.208	179.009	-6.456	-393.208	-393.683
200	32.359	199.975	-3.414	-393.404	-394.085
298.15	37.129	213.795	0	-393.522	-394.389
300	37.221	214.025	0.069	-393.523	-394.394
400	41.325	225.314	4.003	-393.583	-394.675
500	44.627	234.901	8.305	-393.666	-394.939
600	47.321	243.283	12.907	-393.803	-395.182
700	49.564	250.750	17.754	-393.983	-395.398
800	51.434	257.494	22.806	-394.168	-395.586
900	52.999	263.645	28.030	-394.405	-395.748
1000	54.308	269.299	33.397	-394.623	-395.886
1100	55.409	274.528	38.884	-394.838	-396.001
1200	56.342	279.390	44.473	-395.050	-396.098
1300	57.137	283.932	50.148	-395.257	-396.177
1400	57.802	288.191	55.896	-395.462	-396.240
1500	58.379	292.199	61.705	-395.668	-396.288
1600	58.886	295.983	67.569	-395.876	-396.323
1700	59.317	299.566	73.480	-396.090	-396.344
1800	59.701	302.968	79.431	-396.311	-396.353
1900	60.049	306.205	85.419	-396.542	-396.349
2000	60.350	309.293	91.439	-396.784	-396.333
2100	60.622	312.244	97.488	-397.039	-396.304
2200	60.865	315.070	103.562	-397.309	-396.262
2300	61.086	317.781	109.660	-397.596	-396.209
2400	61.287	320.385	115.779	-397.900	-396.142
2500	61.471	322.890	121.917	-398.222	-396.062
2600	61.647	325.305	128.073	-398.562	-395.969
2700	61.802	327.634	134.246	-398.921	-395.862
2800	61.952	329.885	140.433	-399.299	-395.742
2900	62.095	332.061	146.636	-399.695	-395.609
3000	62.229	334.169	152.852	-400.111	-395.461
3100	62.347	336.211	159.081	-400.545	-395.298
3200	62.462	338.192	165.321	-400.998	-395.122
3300	62.573	340.116	171.573	-401.470	-394.932
3400	62.681	341.986	177.836	-401.960	-394.726
3500	62.785	343.804	184.109	-402.467	-394.506
3600	62.884	345.574	190.393	-402.991	-394.271
3700	62.980	347.299	196.686	-403.532	-394.022
3800	63.074	348.979	202.989	-404.089	-393.756
3900	63.166	350.619	209.301	-404.662	-393.477
4000	63.254	352.219	215.622	-405.251	-393.183

Tabell A.7

Termokemiska data för vatten (H₂O)

ideal gas. molvikt 18.01528

T_r = 298.15 K. Referenstryck = p⁰ = 0.1 MPa

T	C _p ⁰	S ⁰	H ⁰ -H ⁰ (T _r)	Δ _f H ⁰	Δ _f G ⁰
K	J/mol•K	J/mol•K	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
0	0	0	-9.904	-238.921	-238.921
100	33.299	152.388	-6.615	-240.083	-236.584
200	33.349	175.485	-3.282	-240.900	-232.766
298.15	33.590	188.834	0	-241.826	-228.582
300	33.596	189.042	0.062	-241.844	-228.500
400	34.262	198.788	3.452	-242.846	-223.901
500	35.226	206.534	6.925	-243.826	-219.051
600	36.325	213.052	10.501	-244.758	-214.007
700	37.495	218.739	14.192	-245.632	-208.612
800	38.721	223.825	18.002	-246.443	-203.496
900	39.987	228.459	21.938	-247.185	-198.083
1000	41.268	232.738	26.000	-247.857	-192.590
1100	42.536	236.731	30.191	-248.460	-187.033
1200	43.768	240.485	34.506	-248.997	-181.425
1300	44.945	244.035	38.942	-249.473	-175.774
1400	46.054	247.407	43.493	-249.894	-170.089
1500	47.090	250.620	48.151	-250.265	-164.376
1600	48.050	253.690	52.908	-250.592	-158.639
1700	48.935	256.630	57.758	-250.881	-152.883
1800	49.749	259.451	62.693	-251.138	-147.111
1900	50.496	262.161	67.706	-251.368	-141.325
2000	51.180	264.769	72.790	-251.575	-135.528
2100	51.823	267.282	77.941	-251.762	-129.721
2200	52.408	269.706	83.153	-251.934	-123.905
2300	52.947	272.048	88.421	-252.092	-118.082
2400	53.444	274.312	93.741	-252.239	-112.252
2500	53.904	276.503	99.108	-252.379	-106.416
2600	54.329	278.625	104.520	-252.513	-100.575
2700	54.723	280.683	109.973	-252.643	-94.729
2800	55.089	282.680	115.464	-252.771	-88.878
2900	55.430	284.619	120.990	-252.897	-83.023
3000	55.748	286.504	126.549	-253.024	-77.163
3100	56.044	288.337	132.139	-253.152	-71.298
3200	56.323	290.120	137.757	-253.282	-65.430
3300	56.583	291.858	143.403	-253.416	-59.558
3400	56.828	293.550	149.073	-253.553	-53.681
3500	57.058	295.201	154.768	-253.696	-47.801
3600	57.276	296.812	160.485	-253.844	-41.916
3700	57.480	298.384	166.222	-253.997	-36.027
3800	57.675	299.919	171.980	-254.158	-30.133
3900	57.859	301.420	177.757	-254.326	-24.236
4000	58.033	302.887	183.552	-254.501	-18.334

Tabell A.8

Termokemiska data för metan (CH₄)

ideal gas. molvikt 16.04276

T_r = 298.15 K. Referenstryck = p⁰ = 0.1 MPa

T	C _p ⁰	S ⁰	H ⁰ -H ⁰ (T _r)	Δ _f H ⁰	Δ _f G ⁰
K	J/mol•K	J/mol•K	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
0	0	0	-10.024	-66.911	-66.911
100	33.258	149.500	-6.698	-69.644	-64.353
200	33.473	172.577	-3.368	-72.027	-58.161
298.15	35.639	186.251	0	-74.873	-50.768
300	35.708	186.472	0.066	-74.929	-50.618
400	40.500	197.356	3.861	-77.969	-42.054
500	46.342	207.014	8.200	-80.802	-32.741
600	52.227	215.987	13.130	-83.308	-22.887
700	57.794	224.461	18.635	-85.452	-12.643
800	62.932	232.518	24.675	-87.238	-2.115
900	67.601	240.205	31.205	-88.692	8.616
1000	71.795	247.549	38.179	-89.849	19.492
1100	75.529	254.570	45.549	-90.750	30.472
1200	78.833	261.287	53.270	-91.437	41.524
1300	81.744	267.714	61.302	-91.945	52.626
1400	84.305	273.868	69.608	-92.308	63.761
1500	86.556	279.763	78.153	-92.553	74.918
1600	88.537	285.413	86.910	-92.703	86.088
1700	90.283	290.834	95.853	-92.780	97.265
1800	91.824	296.039	104.960	-92.797	108.445
1900	93.188	301.041	114.212	-92.770	119.624
2000	94.399	305.853	123.592	-92.709	130.802
2100	95.477	310.485	133.087	-92.624	141.975
2200	96.439	314.949	142.684	-92.521	153.144
2300	97.301	319.255	152.371	-92.409	164.308
2400	98.075	323.413	162.141	-92.291	175.467
2500	98.772	327.431	171.984	-92.174	186.622
2600	99.401	331.317	181.893	-92.060	197.771
2700	99.971	335.080	191.862	-91.954	208.916
2800	100.489	338.725	201.885	-91.857	220.058
2900	100.960	342.260	211.958	-91.773	231.196
3000	101.389	345.690	222.076	-91.705	242.332
3100	101.782	349.021	232.235	-91.653	253.465
3200	102.143	352.258	242.431	-91.621	264.598
3300	102.474	355.406	252.662	-91.609	275.730
3400	102.778	358.470	262.925	-91.619	286.861
3500	103.060	361.453	273.217	-91.654	297.993
3600	103.319	364.360	283.536	-91.713	309.127
3700	103.560	367.194	293.881	-91.798	320.262
3800	103.783	369.959	304.248	-91.911	331.401
3900	103.990	372.658	314.637	-92.051	342.542
4000	104.183	375.293	325.045	-92.222	353.687

Appendix: Fördjupad diskussion om kemisk jämvikt för den intresserade

Låt oss nu studera hur Gibbs fria energi varierar för olika produktsammansättningar om tryck och temperatur är konstanta. Vi utgår då från följande ekvationer (Dessa ekvationer finns, t.ex. i D.V. Schroeder, Thermal Physics, Addison Wesley Longman, 2000):

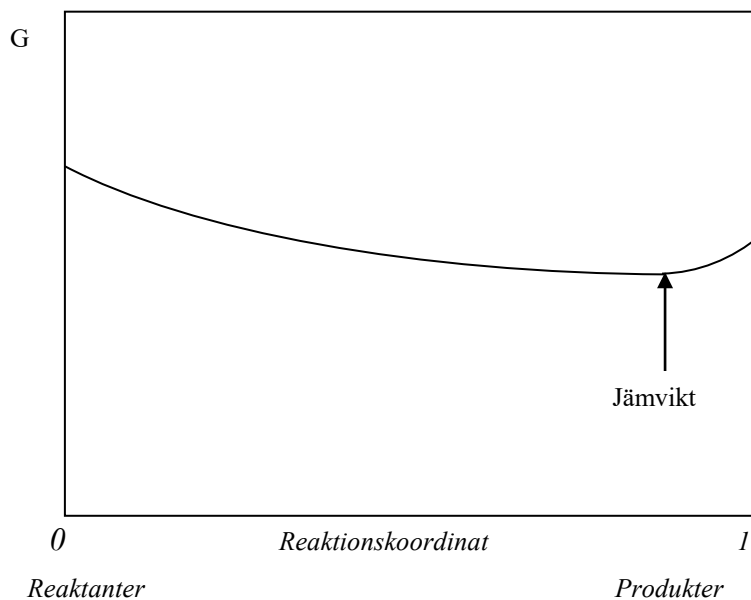
$$G = N \mu \quad (5.35, \text{Thermal Physics})$$

$$G = N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2 + \dots = \sum N_i \mu_i \quad (5.37, \text{Thermal Physics})$$

I Ekvation 5.35 anger N antalet partiklar och μ den kemiska potentialen per partikel. I ekvation 5.37 anges hur man i en blandning beräknar Gibbs fria energi som summan av de enskilda partiklarnas kemiska potentialer. Vi utnyttjar nu följande relation;

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + kT \ln(P_i / P^0) \quad (5.40, \text{Thermal Physics})$$

där den kemiska potentialen för ett ämne relateras till partialtrycket av ett ämne. Betrakta nu Figur 4 som visar förändringen av Gibbs fria energi för en godtycklig reaktion.



Figur 4. Schematisk bild av hur Gibbs fria energi varierar vid förändring i sammansättning, men med konstant T och p . Kemisk jämvikt erhålls där Gibbs fria energi är som lägst. Detta motsvarar i sin tur maximal entropi.

Under reaktionens gång kommer vid något tillfälle reaktionen att nå ett minimum för funktionen G vid utbyte av enskilda partiklar. Då gäller följande ekvation:

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i = 0 \quad (5.95, \text{Thermal Physics})$$

För en godtycklig reaktion $a A + b B \Rightarrow c C$, där a mol av ämne A reagerar med b mol av ämne B för att bilda c mol av ämne C , så innebär detta villkor att

$$a \mu_A + b \mu_B = c \mu_C \quad (3)$$

Med hjälp av 5.40 (Thermal Physics) kan vi nu erhålla följande uttryck

$$\begin{aligned} a (\mu_A^0(T) + kT \ln(p_A/p^0)) + b (\mu_B^0(T) + kT \ln(p_B/p^0)) \\ = c (\mu_C^0(T) + kT \ln(p_C/p^0)) \end{aligned}$$

Detta uttryck kan skrivas om som

$$a \mu_A^0(T) + b \mu_B^0(T) - c \mu_C^0(T) = kT \{ c \ln(p_C/p^0) - (a \ln(p_A/p^0) + b \ln(p_B/p^0)) \}$$

Vi utnyttjar nu att $G = N\mu$, att $R = k N_A$, och att $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$ (=1 mol). Vi erhåller då

$$c G_C^0(T) - a G_A^0(T) - b G_B^0(T) = -RT \{c \ln(p_C/p^0) - (a \ln(p_A/p^0) - b \ln(p_B/p^0))\}$$

Slutligen kan vi erhålla den användbara relationen

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{\left(\frac{p_C}{p^0}\right)^c}{\left(\frac{p_A}{p^0}\right)^a \left(\frac{p_B}{p^0}\right)^b} \right) = -RT \ln K_p \quad (4)$$

Genom att också utnyttja att $p_i = X_i \cdot p$ kan uttrycket inom parentesen också skrivas som

$$K_p = \frac{X_C^c}{X_A^a X_B^b} \left(\frac{p}{p^0}\right)^{c-a-b} \quad (5)$$

I (4) är ΔG^0 Gibbs fria energi som kan erhållas från en fullständig reaktion, p^0 är referenstrycket 0.1 MPa och p är det aktuella trycket. De härledda uttrycken kan nu användas för beräkningar enligt nedanstående exempel.

Exempel 4

Vid förbränning av vätgas med luft erhålls en sluttemperatur på ca 2400 K. Bestäm hur fullständig reaktionen $1 \text{ H}_2 + 0.5 \text{ O}_2 \rightarrow 1 \text{ H}_2\text{O}$ blir i produktgasen? $p=0.1$ MPa.

Lösning

Antag nu först att reaktionen i stort sett blir fullständig. Det innebär att den frigjorda energin blir stor och därmed också temperaturen i produktgasen. Beräkning av ΔG^0 vid 2400 K kan göras genom att utnyttja de termodynamiska tabellerna som anger ΔG_f^0 -värden för bildning av H_2 , O_2 , och H_2O ur sina standardtillstånd. Det innebär att

$$\Delta G^0 = 1 \cdot \Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}) - 1 \cdot \Delta G_f^0(\text{H}_2) - 0.5 \cdot \Delta G_f^0(\text{O}_2).$$

ΔG_f^0 -värden för H_2 och O_2 är definitionsmässigt noll vilket innebär att $\Delta G^0 = -112.252$ kJ. Om vi tänker oss att vi före reaktionen har 1 mol vätgas, 0.5 mol syrgas, och inget vatten, hur många mol har då bildats när reaktionen har nått kemisk jämvikt?

Vi gör antagandet att x mol vatten har bildats vid jämvikt och det totala antalet mol blir : $x + 1 - x + 0.5 - 0.5x = 1.5 - 0.5x$

	1 H_2	$+ 0.5 \text{ O}_2$	$\rightarrow 1 \text{ H}_2\text{O}$
före reaktion	1	0.5	-
vid jämvikt	$1-x$	$0.5-0.5x$	x
molfraktion vid jämvikt	$(1-x)/(1.5-0.5x)$	$(0.5-0.5x)/(1.5-0.5x)$	$x/(1.5-0.5x)$

Med $\Delta G^0 = -112.252$ kJ/mol, $R=8.314$ J/mol K och $T=2400$ K erhålls ur ekvation 4 att $K_p=277.45$. Nu kan x beräknas ur (5):

$$277.45 = \frac{(x/(1.5-0.5x))^1}{((1-x)/(1.5-0.5x))^1 ((0.5-0.5x)/(1.5-0.5x))^{0.5}} (1)^{1-1-0.5}$$

Lösning av ekvationen ger att $x = 0.971$. Det betyder att molfraktionen av vatten vid 2400 K är $x/(1.5-0.5x) = 0.957$. Motsvarande molfraktioner för vätgas blir 0.029 och för syrgas 0.014. Vi ser alltså att förbränningen inte alls blir fullständig utan att närmare 3% av vätgasen är "oförbränd".

Kommentarer:

1. De beräknade koncentrationerna är koncentrationer vid kemisk jämvikt. Jämvikt etableras snabbt i produktgasen vid denna höga temperatur.
 2. Avgaserna kyls snabbt från 2400 K och därmed förskjuts också jämvikterna mot högre vattenkoncentrationer. När temperaturen blir för låg kan dock inte jämvikten upprätthållas och reaktionerna avstannar. Det innebär att koncentrationerna vid låga temperaturer inte kan beräknas från ovanstående ekvationer.
 3. Lägg också märke till att vi antar att endast vätgas, syrgas, och vatten finns i systemet, dvs inga dissociationer till väteatomer eller syreatomer.
-

Appendix B: Basic Theory for Thermocouples

1. Introduction

Temperature can be measured with a variety of sensors. This text gives information about thermocouples, which are very common for temperature measurements in industrial applications.

A thermocouple is a device primarily used for the measurement of temperature. It is based upon the findings of Seebeck, who in 1821 showed that a small electric current will flow in a circuit composed of two dissimilar conductors when their junctions are kept at different temperatures. The electromotive force (emf) produced under these conditions is known as the *Seebeck emf*. The pair of conductors that constitute the thermoelectric circuit is called a **thermocouple**, see Fig. 1.

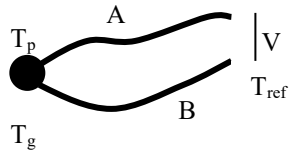


Figure 1. Schematic of a thermocouple. It consists of two wires of different materials (metals/alloys) connected in a junction. By measuring the voltage, V , at a reference temperature, T_{ref} , the temperature of the junction, T_p , can be measured. If circumstances are optimised this temperature equals the temperature in the gas, T_g .

2. The Seebeck Effect

In order to understand the Seebeck effect, one has to study the microstructure of a metal and the component atoms in the lattice. Electrons in the lower levels, being closer to the nucleus, have lower potential energies as a result of greater electrostatic attraction to the nucleus. Outer electrons more loosely bound to the atom are known as *valence electrons*. The allowed energy levels for a single atom broaden into bands when many atoms form a periodic array. In Fig. 2, an energy level diagram is shown for a large number of sodium atoms combined to a sodium metal. The inner, completed levels are very tightly bound to their nuclei and are virtually unaffected by the presence of the other atoms in the lattice. The outermost shells, whether they overlap or whether they are completely filled or not, play a significant role in electron transport phenomena. Consequently, a valence electron may easily leave its parent atom and propagate freely through the metal.

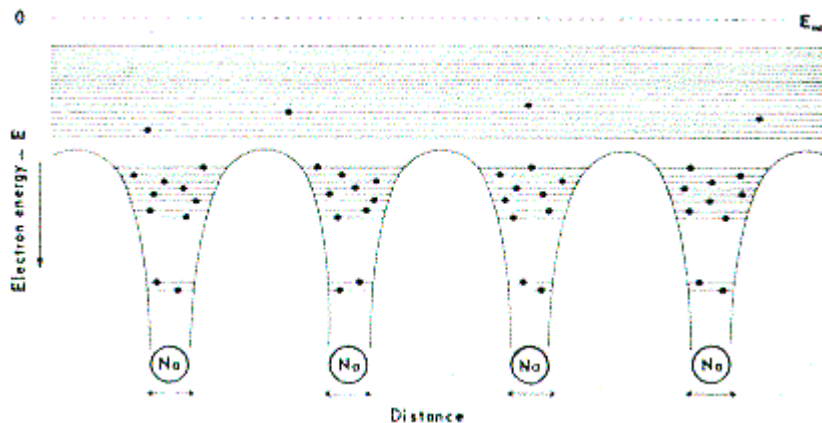


Figure 2. Illustration of energy levels in sodium metal.

The spaces between the energy levels that never contain electrons (*conduction bands*) are known as *forbidden gaps*. It is possible for an electron of lower energy to move up into an unoccupied state at a higher level, but this process requires the absorption of energy by the electron in a quantity equivalent to the difference in energy between the two levels. This energy absorption may take the form of thermal excitation. Consider the sodium metal whose atoms have completed inner bands and the valence (outer) bands are incompletely filled. Thermal energy can excite the electrons in the valence band to jump to the next outer, completely vacant (conduction) band and enter in the physical process of conduction. Much depends upon the extent of the energy gap between valence and conduction bands. If the gap is very large, the element will be an insulator. This results from the fact that low

energies cannot cause the valence electrons to jump across the energy gap and occupy states in the bottom of the unfilled conduction bands and to be part in the conduction process. If the gap is very small or the bands are overlapped, the element is a conductor. The more electrons that enter into this process, the better the conduction becomes. The resulting "holes" (absence of electrons) in the valence band can also enter in a conduction process.

3. Thermoelectric effect

If a conductor is heated at one end, the mechanism giving rise to a thermoelectric current is that the electrons at the "hot" end will acquire increased thermal energy relative to those at the "cold" end. The electrons from the hot end will diffuse to the cold end where their energy may be lowered. This is essentially the manner in which heat is conducted in a metal and is accompanied by the accumulation of negative charge at the cold end, thus setting up an electric field or a potential difference between the ends of the material. This electric field will build up until a state of dynamic equilibrium is established between the electrons urged down the temperature gradient and electrostatic repulsion due to the excess of charge at the cold end.

If the entire detecting circuit is made of the same material as that under test, a symmetrical circuit will result and no net emf will be detected. Therefore, in order to measure thermoelectric emf unsymmetrical circuits of at least two different materials must be constructed. The magnitude of thermo-emf depends on the material of the conducts, contact temperature and *does not depend on the temperature distribution along the conductors*.

Thermocouples are popular in industrial control applications because of their relatively low cost and wide measurement ranges. Thermocouples are fabricated from two electrical conductors made of two different metals/alloys. The conductors are typically built into a cable having a heat-resistant sheath, often with an integral shield conductor. At one end of the cable, the two dissimilar conductors are electrically shorted together by crimping, welding, etc. This end of the thermocouple – the *hot junction* – is thermally attached to the object to be measured.

4. Characteristics of Thermocouple Types

Any two dissimilar metals may be used to make a thermocouple. Some standardised combinations are shown in Table 1.

Table 1. Some of the most commonly used thermocouples.

Type	Material	Temperature range	Voltage
B	Platinum 30% Rhodium/ Platinum 6% Rhodium	0 – 1700 °C	0 .. 8.172 mV
C	Wolfram 5% Rhenium/ Wolfram 26% Rhenium	0 – 2300 °C	0 to 37.07 mV
J	Iron/Constantan	-200 – 760 °C	-8.096 .. 69.536 mV
K	NiChr/Ni (Chromel-alumel)	-200 – 1260 °C	-6.458 .. 53.439 mV
R	Platina 13% Rhodium/ Platina	0 – 1480 °C	-0.226 .. 15.047 mV
S	Platina 10% Rhodium/ Platina	0 – 1480 °C	-0.226.. 13.519 mV

It is important for a good thermocouple to have a large, stable Seebeck coefficient, wide temperature range, corrosion resistance, etc. Generally, each wire of the thermocouple is an alloy. Variations in the alloy composition and the condition of the junction between the wires are sources of error in temperature measurements. The standard error of thermocouple wire varies from ± 0.8 °C to ± 4.4 °C, depending on the type of thermocouple used.

Voltage versus temperature has been tabulated by NIST(USA) for each of the standard thermocouple types. These tables are often stored in the read-only memory of the analysis instrument. The instrument operates by converting a voltage measurement to a temperature, with the internal microprocessor interpolating to achieve 0.1 °C resolution.

The K type thermocouple is recommended for most general purpose applications. It offers a wide temperature range, low standard error, and has good corrosion resistance. The K type thermocouples typically have a standard error of ± 1.1 °C.

4.1 Different junction types

Sheathed thermocouple probes are available with one of three junction types, as shown in Fig.3:



Figure 3. Different types of thermocouple junctions.

At the tip of a grounded junction probe, the thermocouple wires are physically attached to the inside of the probe wall. This results in good heat transfer from the outside, through the probe wall to the thermocouple junction. In an ungrounded probe, the thermocouple junction is detached from the probe wall.

4.2 Response times

A time constant has been defined as the time required by a sensor to reach 63.2% of a step change in temperature under a specified set of conditions. Exposed junction thermocouples have the fastest response. Also, the smaller the probe sheath diameter, the faster the response. Be aware that sometimes the probe sheath cannot withstand the full temperature range of the thermocouple type.

In order to analyse the response time, when a thermocouple is exposed to a time dependent gas temperature T_g , a differential equation can be set up.

$$h_c \cdot A \cdot (T_g - T_p) = \rho \cdot c \cdot V \cdot dT/dt$$

h_c	= heat transfer coefficient
A	= surface area of the thermocouple
T_g	= surrounding gas temperature
T_p	= thermocouple temperature at time t
ρ	= density of the thermocouple material
c	= specific heat capacity of the thermocouple
V	= volume of the thermocouple

It is here assumed that radiation is neglected and that the heat capacity is due to the thermocouple. If the gas temperature instantaneously is changed from T_1 to T_2 solution of the differential equation gives:

$$(T_p - T_1)/(T_2 - T_1) = 1 - e^{-t/\tau} \text{ where}$$

$$\tau = \rho \cdot c \cdot V / (h_c \cdot A) \text{ is the time constant.}$$

In order to get a fast response of a temperature sensor τ must be small. The parameters ρ and c are dependent on the choice of material in the thermocouple. A high heat transfer coefficient h_c and a small ratio V/A give a small τ .

The heat transfer coefficient are found in tables with different equations for different shapes of the junctions. For a spherical thermocouple the heat transfer coefficient may be expressed as:

$$h_c = (k/d) \cdot (2 + 0.6 \cdot (c \cdot \mu/k)^{0.33} \cdot (u \cdot d \cdot \rho/\mu)^{0.5})$$

Here k is the thermal conductivity of the gas, μ is the viscosity of the gas, and u is the velocity of the gas. The parameters ρ and c were defined previously. u is the gas velocity and d is the probe diameter. Results of calculations are shown in Fig. 4, from which it is obvious that smaller thermocouples have shorter response times.

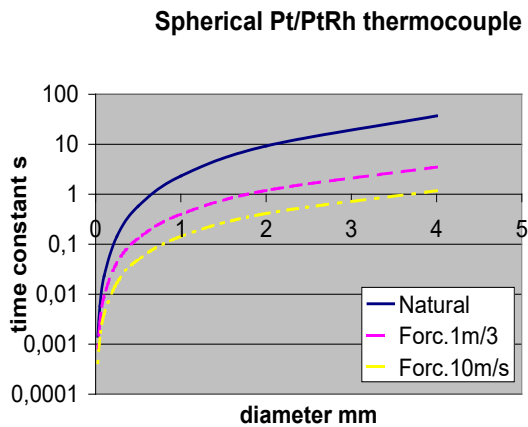


Figure 4. The response time for Pt-based thermocouples at different sizes and gas velocities.

4.3 Radiation correction

When a gas temperature is to be measured by a mechanical probe, the measurement is in many practical applications influenced by radiative heat exchange between the probe and the surroundings, i.e. hot and cold surfaces, flames, smoke and hot gases. The temperature of the probe is a result of a heat balance between conduction and radiative heat transfer.

Let us describe a simple case. Assume hot air flowing with a velocity u , where T_g is the gas temperature and T_p is the probe temperature. At steady state, neglecting conduction losses through the wires the heat balance is between heat transfer to the thermocouple and radiation losses from the thermocouple (and radiation gain from surroundings). This can be expressed as:

$$q_c = q_r,$$

where

$$q_c = h_c \cdot A \cdot (T_g - T_p)$$

$$q_r = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot (T_p^4 - T_{\text{surr}}^4)$$

h_c = heat transfer coefficient

A = surface area

ε = emissivity

σ = Stefan-Boltzmanns constant which is $5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$

T_{surr} = Temperature in surrounding atmosphere

It can be found from calculations that radiation can be a significant source of error in temperature measurements at high temperatures such as in flames.

5. Final remarks

Thermocouples are often used in industry because they (at low temperatures and non-reactive conditions) are reliable and relatively cheap. The following criteria are used in selecting a thermocouple:

- Temperature range
- Response time
- Chemical resistance of the thermocouple or sheath material
- Abrasion and vibration resistance
- Installation requirements (may need to be compatible with existing equipment; existing holes may determine probe diameter).