

30/18 Säkerhet på laboratorium

Risher

shärshador - vanligast

Brännshador

Frätshador

Förgiftning

Elektriska shador

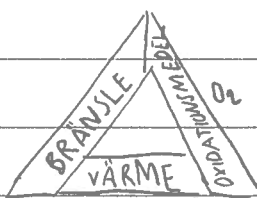
chock

Eldsvåda **ALLA** tillbud anmäls till handledaren

chestud. chalmers. se/annat/

"säkerhetsblad för kemikalier i hemihuset"

→ klara söhregister - läs igenom innan lab vilka kemikalier, risher som finns. Förbered.



Eldsvåda

oxiderande- kan ge upphov i brand om kommer i kontakt m värme, bränsle.

Minimera risher

Passa tiden - var förberedd

stressa inte

ALLTID skyddsglasögon och skyddsrock

synket ger brännshador

skyddsrocken ska vara av ej lättantändligt material (bomull) och gå fort att ta av.

skyddsglasögon finns att låna. Vanliga Oh, men ger sämre skydd

EJ linser vid laboration! (Helst)

Skyddshandskar!

Ha alltid med laborationsboken! skriv upp vad du gör under laborationen.

Använd alltid dragshäp :

Framst vid giftiga, illaluktande, explosiva, eldfarliga kemikalier.

Luchan så långt neddragen som möjligt.

Förhör innan:

- vad händer i reaktionen?
- vilka kemikalier är extra farliga och varför?

starta aldrig reaktion utan att först kontrollera laborationsutrustn.

- rätt monterad?
- sitter den ihop i alla skarvar?
- glaset helt? Inga sprickor eller stidmor?

En laborationsuppställning får aldrig vara sluten!

övertryck följt av explosion kan bildas!

Skär upp slang m. kniv om fastnat.

Skä veta platsen för:

- | | |
|---------------------|--|
| - Brandfilt | Nöddusch |
| - Sand - häver eld. | ögonclusch |
| - kolsyre släckare | Första förband |
| - pulversläckare | Telefon 06112 |
| - vattensläckare | Nödutgångar lab/hus-ätersaml. Kemigård |
| | Bär |

varm glasutrustning ser lihadan ut som hall.

Brännshador: shölj länge med "hallt" vatten.

kyla lindrar smärtan men minskar inte shadan.

Starka syror och baser

- hydroxid OH^- ^{ättika}
- syra CH_3COOH , HCl , HF , HBr , HI ^{värst}
- ammoniak NH_3
- brom Br_2 - mycket otäcka brännshador

SIV = Syra i vatten! Man får i ansiktet annars.

Rör om för att lösa NaOH (värme ej)

Pipettera aldrig m. munnen.

Stänk i ögon - skölj min 15 min kallt vatten

ELDFARLIGA O EXPLOSIVA ÄMNEN

organ. lösn. medel

Dietyleter kan bilda peroxider - explosivt

$\text{Na}(s)$ och $\text{K}(s)$ reagerar m. vatten och bildar vätegas - explosivt.

Starka oxidationsmedel kan ge explosioner m. oxiderande ämnen

ClO_3^- , ClO_4^- , MnO_4^- , NO_3^- , -O-O-

Anv. aldrig öppen låga på laboratorium utan spec. instruktioner

Undvik öppna kärl m. lösningsmedel

Lösningsmedel

Bäst hväva elden - på med lock

Flampunkt - lägsta temperaturen vid vilken ämnet antänds vid

kontakt m. öppen låga eller gnista och brinner av sig själv

efter antändningsskälten avlägsnats.

termisk tändpunkt - ett föremål m. denna temperatur antänder

ämnets ämnen.

dietyleter
mht
brandfarl

Lösningsmedelsbrand

- ALDRIG vatten!
- kväv!
- Pulver eller nolsyresläckare

Metallbränder (Li, Na, K, Mg ...)

- $\text{Na(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^- + 1/2\text{H}_2(\text{g})$
- Aldrig vatten!
- kväv m. sand!

kväv små bränder

Alla behållare ska märkas - ALLTID!

Aldrig hålla tillbaka en hemihalie i dess förållsburk. ^{Skrap} föroreninga
Anv. aldrig tomma behållare blandning

Ej om skriva m. tuschpenna över etiketten!

Avfall

organ. lösn.medel i spec. dunhar.

- Halogenerat, klorerat, lösn.medel för sig.
- Icke-halogenerat lösn.medel för sig.

Tungmetaller för sig. (As, Pd, Cd, Hg, osv)

Vassa föremål:

Pipetter, hanyler mm. ofta i dunhar

Glashross

Memorialer kan tas upp via:

- Andningsvägar - gas, ånga, pulver
- Huden - vätska, gas, fasta ämnen
- Magtarmkanalen - vätska, gas, fast

Framhåll ej hräkn. om

- personen medvetlös
- syra, lut eller petroleumprodukt intagits

Skala aldrig upp experimentet mer än 2 ggr.

Är provet representativt? Tag glas vatten fr. kranen för Cu-analys.

Vattnet har stått hur länge m.m.

Mät upp provmängden m. mätglas / pipett

Utbyten ska alltid kommenteras i rapporter.

Brand = eld utan kontroll

Termisk färdpunkt - används utan låga - oftast över flampunkten

F1. 3118-10

smf. 1. s. 6-21

Den ideala gasen

$$PV = nRT$$

$$R = 8.314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

↑ egen notation boken

Extensiv storhet: X

Molär storhet: $X = \underline{X}/n$

Specifisk storhet: $X = \underline{X}/m$

$PV = RT$ (molära storh. utan streck)

Härl. av gaslagen i smf.

n mol N_A Av. konstant
 V hela behåll volym.

Newton 2:a.

$$F = ma = m \frac{dv}{dt} = A \frac{d(mv)}{dt} = d\underbrace{p}_{\text{rörelsemängd}} \approx \frac{\Delta p}{\Delta t}$$

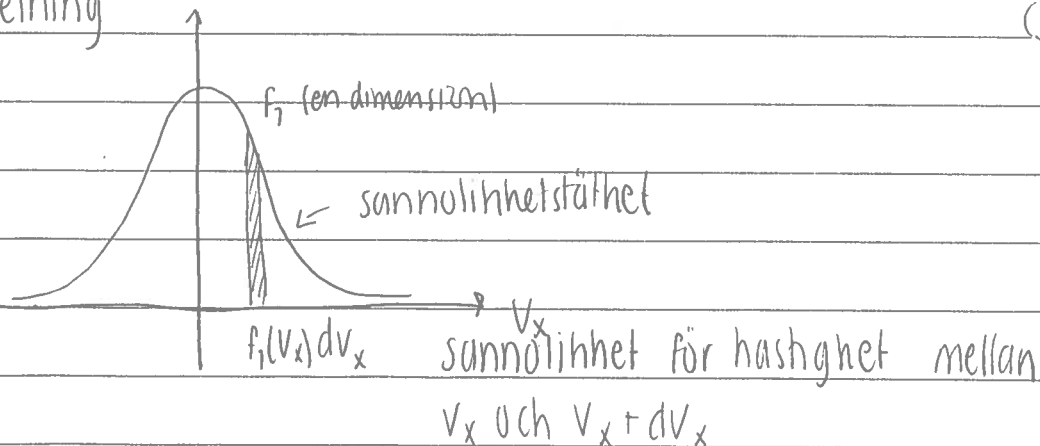
alla molekyler m.

samma hastighet.

Kraften på väggen enl. Newtons 3:e

$$P = \frac{F}{A} = \frac{nM \underline{v}^2}{V}$$

Hastighetsfördelning



normerar m. integralen.

Boyles lag $PV = \text{konst}$ (givet T)

Charles lag: $V = \text{konstant} \times T$ (givet P)

Avogadros princip $V = \text{konstant} \times n$ (givet P, T)

1.3-1.4 fig. 1.4.

icke-ideala effekter när
molekyler kolliderar

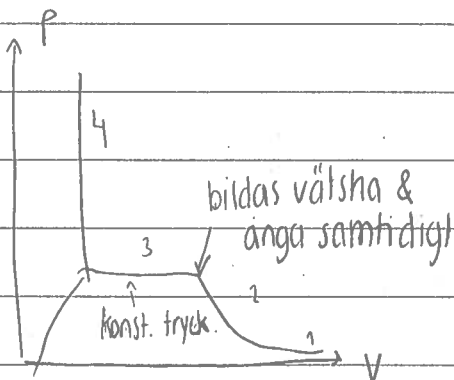
En isotherm:

(konst. temp?)

given

vet ämnets

ångtryck



① Ideal gas. ($PV = RT$ fungerar)

② Real gas

③ Ånga/vätska i jämvikt.

④ vätska är inkompressibel.

sista ångan försvinner \Rightarrow volymen minskar \Rightarrow trycket blir
för stort.

Fasdiagram (1.7) antal komponenter: (ämnen)

Gibbs fasregel: $F = C - P + 2$

↑ antal frihetsgrader
↑ antal faser (ånga, ...)

$F=1$; kan ej ändra tryck oberoende av temp etc.

P för en hastigh. mellan v_x och $v_x + dv_x$ ges av $f_i(v_x) dv_x$

Maxwell-Boltzmannfördelningen

olla mått på farten (läs i Athins & Jones om hastighet och fart)

Farten proportionell mot $\sqrt{T/M}$

shuv in formler i EL för att ha!

ideal gas

Inre energi: U (per mol/molekyl)

$$U^{ig} = \frac{3}{2} RT \quad (R = N_A k_B)$$

Värmekapacitet C_v hur mkt inre energin ökar då temp ökar vid konstant volym.

$\Delta U = U_f - U_i$ U tillståndsfunktion. ΔU beror endast av systemets tillstånd före och efter ändringen, inte av "vägen" systemet tar under ändringen.

1:a huvudsatsen för slutet system

$$dU = dQ + dW$$

$dW > 0$ om omg. utfört arbete på syst.

$dQ > 0$ om värme tillförts.

$$\Delta U = Q + W$$

U tillståndsfunktion, Q och W inte tillståndsfunktioner.

Om d och Δ . Ett exempel

konstant volym. $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$

$$dU = C_v dT$$

$$T_1 \rightarrow T_2$$

$$\int_{U(T_1)}^{U(T_2)} dU = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad \rightarrow \quad \underbrace{U(T_2) - U(T_1)}_{\Delta U} = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

om C_v endast beror svagt av T

$$\Delta U \approx C_v \int_{T_1}^{T_2} dT = C_v (T_2 - T_1)$$

$$\Delta u = C_v \Delta T$$

Termodyn. behandl. system i jämvikt

spontana / irreversibla processer: i riktning mot jämvikt!

reversibel process : tillståndsförändring under jämvikt.
 Gränsvall av spontan process, norm vid jämf. m. verklig process.
 ofta enkelt beräkningsbara

$$\underline{W}_{EC} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV$$

↑
expansions-kompressionsarbete

$$W_{EC} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV$$

s. 18-27 i smf. 1

Indikatordiagram

| | |
|---|-------------------------|
| $dW_{EC} = - F_{ex} dx$ <p>↑ extern</p> $P_{ex} = \frac{F_{ex}}{A}$ $dW_{EC} = - P_{ex} A dx \Rightarrow$ <p style="text-align: center;">$\frac{dx}{dV}$</p> $dW_{EC} = - P_{ex} dV$ | <p><u>EC-arbete</u></p> |
|---|-------------------------|

reversibel process - ser till att gasen hela tiden följer idealgaslagen
 långsam process => mer arbete

entalpi, flödesarbete!

31/8

F2

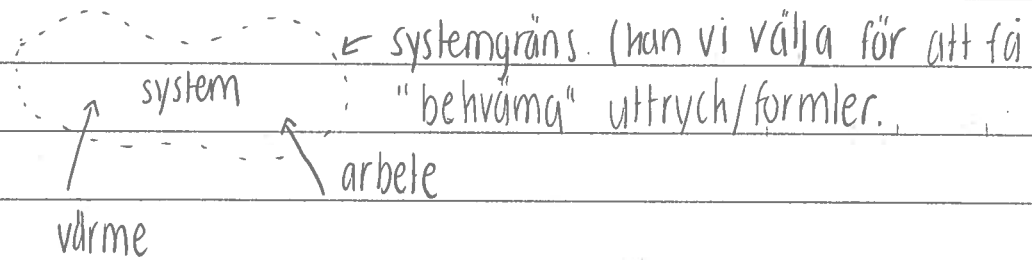
"Termodynamikens 1:a huvudsats" / "energibalanser" se E/L kap 2.
"Energi kan ej förstöras utan bara omvandlas mellan olika former"
Grund för det mesta i fortsättningen. finns i pärmens insida

Bakgrunden:

- B1: System
- B2: Arbeite
- B3: Värme

| | |
|---------------------------|-------------|
| W | $[J]$ |
| $\dot{W} = \frac{dW}{dt}$ | $[J/s = W]$ |
| W | $[J/mg]$ |
| \dot{W} | $[W/mg]$ |

B1)

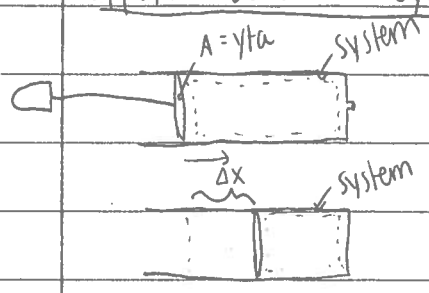


konvention (EL)

Arbeite (W , enhet J) och värme Q (enhet J)
 har positivt tecken innebär "tillförs systemet"
 negativt tecken innebär "avgetts från systemet"

B2) Olika former av arbete

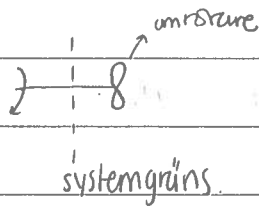
- a) expansion/contraction work el. volymändringsarbete
 Uppstår bara när systemets volym ändras!



$$\int dW = - \int P \cdot A \cdot dx \Rightarrow W_{EC} = - \int P dV \quad (\text{ehv. 2.3})$$

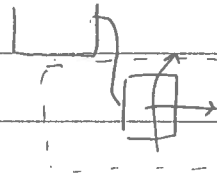
$$(W = F \cdot s \quad P = \frac{F}{A} \Rightarrow F = P \cdot A)$$

b) shaft work - tekniskt arbete - W_s



ex) omrörare i tank

turbin i vattenkraftverk.



(neg tecken, ut ur systemet)

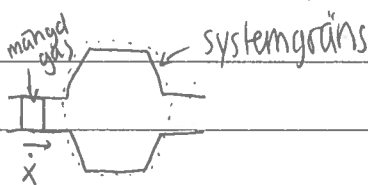
Två typer av system.

slutet: Ingen massa förs genom systemgräns.

Öppet: Massa förs genom systemgräns.

c) Flow work - inshjutnings- / utshjutningsarbete

Förekommer bara för öppna system.

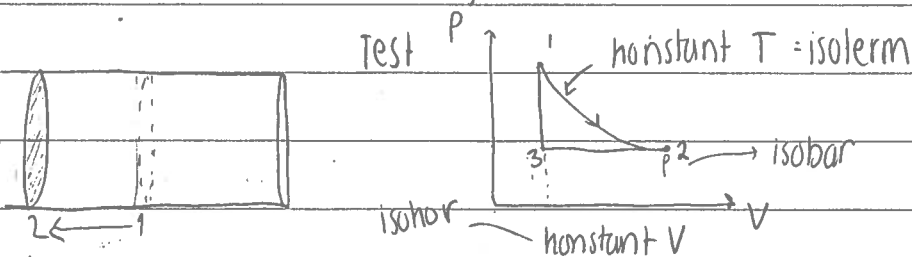


$$\dot{W}_{flow} = P \cdot A \cdot \dot{x} = P \cdot \dot{V} = P \cdot \dot{V} \cdot \dot{m}_{in}$$

$\frac{Nm}{s} = \frac{N}{m^2} \cdot \frac{m^3}{s} = \frac{J}{s} = W$

ex 2.2
s. 42 Bohens exempel är viktiga/centrala
studera noga! Räkna igenom! Fråga!

Är arbete en tillståndsstörhet? (Förändringen av arbete oberoende av väg)
dvs är arbetet oberoende av vägen?



Givet: Ideal gas $PV = nRT$

1 → 2 $T_2 = T_1$ $V_2 = 2V_1$ $n = 1.2 \text{ mol}$ $T_1 = 298 \text{ K}$ $P_1 = 0.2 \text{ MPa}$

$$V_1 = 14.865 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

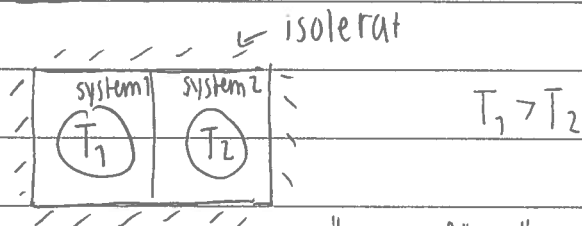
$$W_{EC} = -\int P dV = -\int_{V_1}^{V_2} nRT_1 dV = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -2061 \text{ J}$$

2→3 $W_{EC} = - \int_{V_2}^{V_3} P_2 dV = - P_2 (V_3 - V_2) = 1487 \text{ J}$ $PV = nRT$

$P_2 V_2 = P_1 V_1 \Rightarrow P_2 = \dots 0.1 \text{ MPa}$ 3→1 Isohor $\Rightarrow W_{EC} = 0$

$\Sigma W_{EC} \neq 0 \Rightarrow$ arbete inte tillstandsstorhet!

B3. Värme



värme förs över i en systemgräns
värme är inte en egenskap hos ett system!

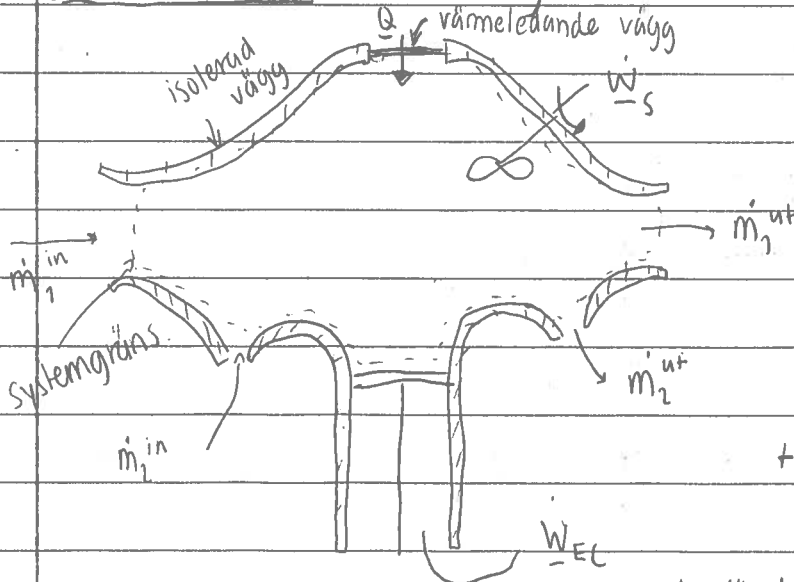
Här $Q_1 < 0$ eftersom $T_1 > T_2 \Rightarrow Q_2 > 0$

$Q_2 = - Q_1$ $dU_1 = \frac{Q_1}{dt}$ tillförd värme / tidsenhet
 < 0 derivata m. minustecken $\Rightarrow U_1$ minskar

ökning inte energi / tidsenhet systemet isolerat \Rightarrow temperaturen stabil totalt.
minskning

ENERGIBALANSEN

bohen fig 2.5



Ackumulering av energi inom systemgräns (per tidsenhet) (1)

$=$ tillförd i förlopp - bortförd i förlopp (2)

+ expansion/contraction + \dot{W}_{EC}

tillförd värme + tekniskt arbete + \dot{Q} \dot{W}_s

inshjutning / utshjutning

(4)

(1) ENERGI

Inre energi $U = mU$

kinetisk energi mu^2 $u =$ hastighet m/s

lagesenergi $2mgz$ ($z =$ höjd i m) | bohen $g_c = 1$ i SI-systemet.

Term (1) $\cdot \frac{d}{dt} (m(U + \frac{u^2}{2} + gz))$

(2) $\sum_{i=\text{inlopp}} [U + \frac{u^2}{2} + gz] \dot{m}_i^{\text{in}}$ $\dot{m} = \frac{dm}{dt}$

(3) $\sum_{j=\text{utlopp}} [U + \frac{u^2}{2} + gz] \dot{m}_j^{\text{ut}}$

(4) Från (2.4) $\dot{W}_{\text{flow}} = \sum_{\text{inlopp}} (PV)_i \dot{m}_i^{\text{in}} - \sum_{\text{utlopp}} (PV)_j \dot{m}_j^{\text{ut}}$

(4) slås ihop med (2), (3)

$\sum_{\text{inlopp}} [(U+PV) + \frac{u^2}{2} + gz] \dot{m}_i^{\text{in}}$

Definition ENTALPI $H = U + PV$

(2.27), 2.28 + pärmens insida

exempel på förenklade former

a) slutet system (inget utlopp, inget inlopp)

Kinetisk och lagesenergi försumbara \Rightarrow

$\frac{dU}{dt} = Q + W_S + W_{EC}$ (2.17)

Integrera från t_1 till t_2 $\Delta U = Q + W_S + W_{EC}$ ty $Q = \int_{t_1}^{t_2} \dot{q} dt$

b) "steady-state" — "konstant i tiden"

=> ingen ackumulation, anlag ett inlopp och ett utlopp => $\dot{m}_1^{in} = \dot{m}_2^{ut} = \dot{m}$

$$0 = \underbrace{[U+PV]^{in}}_H \cdot \dot{m} - \underbrace{[U+PV]^{ut}}_H \dot{m} + \dot{Q} + \dot{W}_s$$

$$\Rightarrow 0 = \dot{m}(H^{in} - H^{ut}) + \dot{Q} + \dot{W}_s \quad \text{Låt } \Delta H = H^{ut} - H^{in}$$

$$\Rightarrow 0 = -\Delta H \cdot \dot{m} + \dot{Q} + \dot{W}_s$$

Integrera från t_1 till t_2 och dividera med $m = \int_{t_1}^{t_2} \dot{m} dt = \int_{t_1}^{t_2} dm$

$$\Rightarrow 0 = -\Delta H + \dot{Q} + \dot{W}_s \quad (2.26)$$

Beräkningsstöd (mer komplett senare i kursen) E/L

beräkning av ΔH och ΔU

definitioner: $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$ värme- kapacitet $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ värme kapacitet
v ← konstant v p ← konstant p

För idealgas gäller $U = f(T)$ $C_p = C_v + R$ $\Delta H = \Delta U + R\Delta T$

(relationen märkt ig gäller endast idealgas)

$$\text{ty } H = U + PV$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T) dT \quad \text{(exakt för idealgas)}$$

$$PV \stackrel{ig}{=} RT$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \quad \text{exakt för idealgas och för realgas om } p = \text{konstant}$$

↑ T_1 ↑ se appendix E

OBS! Väldigt fel om fasändring mellan T_1 och T_2

För vätska när $T/T_c \lesssim 0.75$

↑
kritisk temperatur

$$\text{gäller } \Delta V \approx \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + V\Delta P$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - V\Delta P =$$

F.3 2/9-10

csvread('...dat')

fånk på enheter!

loglog

linespec

legend

rep: 1:a huvudsatsen (1HS)

stulet system

$$\Delta U = Q + W \quad (2.16)$$

stabilit flöde

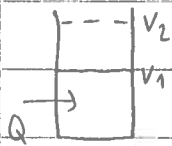
$$\Delta H = Q + W_s \quad W_s \text{ axelarbeta} \quad (2.26)$$

entalpi: $H = U + PV$ (inre energi + tryck * volym)

U, H tillståndsfunktioner. (ändring beror bara av tillståndet efter och före)

Q, W inte tillståndsfunktioner (beror på hur sker)

$P = \text{konstant}$



$$\Delta U = Q + W_{EC}$$

$$dW_{EC} = -P dV \quad (\text{ej def, men får användas som det})$$

$$P = \text{konst} : W_{EC} = -P \Delta V$$

$$U_2 - U_1 = Q - P \Delta V = Q - P(V_2 - V_1)$$

$$U_2 + PV_2 - (U_1 + PV_1) = Q \quad \Leftrightarrow H_2 - H_1 = Q, \quad \Delta H = Q \quad (\text{vid konstant tryck!})$$

värme tillförd motsv. ändring av systemets totala entalpi.

värmekapacitet

entropi växer för alla

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

processer.

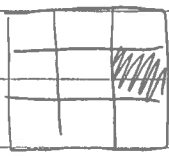
$$V = \text{konst.} \Rightarrow Q = \Delta U$$

$$P = \text{konst.} \Rightarrow Q = \Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + P \Delta V$$

$$C_p > C_v \quad (\text{i flesta fall})$$

$$\text{Ideal gas: } C_p = C_v + R \quad (2.31)$$

Antalet mikrotilstånd



Δx volym V

konfigurationscell $V_{\text{cell}} = (\Delta x)^3$

$$\Delta x \propto \lambda \propto 1/mv \quad \Delta x \propto \frac{1}{\sqrt{mT}} \quad ; \quad V_{\text{cell}} \propto (mT)^{-3/2}$$
$$V \propto \sqrt{\frac{T}{m}}$$

antal celler ↗

$$N_{\text{cell}} = V / V_{\text{cell}}$$

Lägg ut molekyler

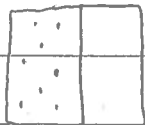
1 molekyl V/V_{cell} sätt

2 molekyler $(V/V_{\text{cell}})^2$ sätt

N molekyler $(V/V_{\text{cell}})^N$ sätt

Antalet mikrotilstånd: "lilla p" = KV^N

Gasexpansion (1 mol)



V V

kvoten mellan antalet mikrotilstånd

$$\frac{P(2V)}{P(V)} = 2^N = 2^{6.022 \cdot 10^{23}} \approx 10^{1.8 \cdot 10^{23}}$$

Spontan process: sluttillståndet mer sannolikt än det ursprungliga tillståndet.

Entropi (statistisk)

$$S = k_B \ln P$$

spontan process $\Delta S > 0$

Isoterm expansion av ideal gas

$n = 1$ mol. ($N = N_A$)

$$P_i = KV_i^{N_A}$$

$$P_f = KV_f^{N_A}$$

$$\frac{P_f}{P_i} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{N_A}$$

$$\ln p_f - \ln p_i = N_A \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$k_B \ln p_f - k_B \ln p_i = \underbrace{N_A k_B}_R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$\overset{00}{\Delta S} = R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (3.5)$$

$$PV = RT \text{ (ideal gas)} \Rightarrow V = \frac{RT}{P} \quad P \leftarrow \text{tryck!}$$

$$\Delta S = R \ln \frac{p_i}{p_f} = R \ln p_i - R \ln p_f = -R (\ln p_f - \ln p_i) = -R \ln \frac{p_f}{p_i} \quad (3.6)$$

entropi: mätt på antalet sätt som den tillgängliga energin kan lagras i ett system.

när energin ökar ökar antalet möjligheter

låg temperatur \Rightarrow energin ökar snabbt

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dU} = \frac{dS}{dQ_{rev}}$$

$$\frac{dS}{T} = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad dS \geq \frac{dQ}{T} \quad \text{liktet om processen reversibel.}$$

värme kan ej av sig själv röra sig från en kallare till en varmare kropp
värme kan inte kvantitativt omvandlas till arbete.

entropi är en tillståndsfunktion, dvs ΔS är oberoende av vägen.

Entropiändring smf. 1 s.34, EL. s.701 (1/6)

$$\Delta S = S(T_2, P_2) - S(T_1, P_1) = \underbrace{S(T_2, P_2) - S(T_1, P_1)}_{\text{isoterm } \Delta S_A} + \underbrace{[S(T_2, P_2) - S(T_1, P_2)]}_{\text{isobar } \Delta S_B} = \Delta S_A + \Delta S_B$$

$$\Delta S_A = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T=T_1} dp$$

$$\Delta S_B = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P=P_2} dT$$

ΔS_A (isoterm)

utnyttja att $U = U(T)$ för en ideal gas (molekylerna rör sig / växelverkar aldrig med varandra)

1:a HS $dU = dQ + dW$

2:a HS $ds = dQ/T$ (reversibel. endast), oh ty tillståndsfkt.

$dW = -PdV$ (EC-arbete)

$\Rightarrow dU = Tds - PdV$

$H = U + PV$

$dH = dU + PdV + VdP$

$= Tds - PdV + PdV + VdP = Tds + VdP$

ideal gas: $H = U(T) + RT = H(T)$

$PV = RT$

isoterm: $dH = 0$ (varför?)

$\Rightarrow Tds = -VdP$

"Dela med TdP " $\Rightarrow \left(\frac{ds}{dP}\right)_T = -\frac{V}{T} = -\frac{R}{P}$
isoterm

$\Delta S_A = -R \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = -R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$ EL. 5.94

ΔS_B (isobar) = 0

$dH = Tds + VdP = Tds$ "dela med dT " $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P$

$= \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{T}$ C_p er så temp. beroende

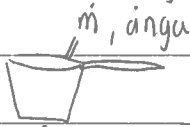
$\Delta S_B = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \approx C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$ EL. 5.98.

om svagt T-beroende

6/9

Räthneövning

EP 2.7

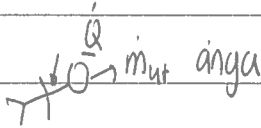


$$\frac{d}{dt} \left[m \left(U + \frac{u^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right) \right] = \sum_{in} \left[H + \frac{u^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right] \dot{m}_{in} - \sum_{out} \left[H + \frac{u^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right] \dot{m}_{out}$$

$$+ \dot{Q} + \dot{W}_{EC} + \dot{W}_S$$

$$\frac{d(mU)}{dt} = -H \dot{m}_{out} + \dot{Q}$$

EP 2.7



$$\frac{d(mU)}{dt} = -H \dot{m}_{out} + \dot{Q}$$

E2.12

①

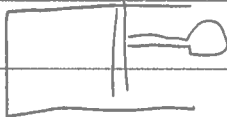
adiabatisch $\dot{Q} = 0$

$$P_1 = 10 \text{ bar} = 10^6 \text{ Pa} \quad R = 8.314$$

$$T_1 = 600 \text{ K}$$

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1} = \frac{2 \cdot 8.314 \cdot 600}{10^6} = 9.977 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

②



isochor

$$P_2 = 1 \text{ bar}$$

$$T_2 = 310.8 \text{ K}$$

$$V_2 =$$

③



$$V_3 = V_2$$

$$T_3 = T_1 = 600 \text{ K}$$

$$P_3 =$$

energi balans $\Delta U = \dot{Q} + \dot{W}_{EC}$

$$1 \rightarrow 2 \quad \text{EB: } \Delta U = \dot{W}_{EC}$$

$$\dot{W}_{EC} = - \int P dV \quad (\text{EL 2.3}) \quad T_2$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \Delta U = C_v \int_{T_1}^{T_2} dT \quad T_2?$$

$$C_v = \int \frac{1}{T} dT = -R \int \frac{1}{V} dV$$

$$P = \frac{RT}{V} \quad \text{ex. 2.9 i EL}$$

$$V = \frac{RT}{P}$$

$$C_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = -R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\left(\frac{C_p}{R} \right)_{M_2} = 3.5$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{C_v}{R} + 1} = \frac{P_2}{P_1} \quad T_2 = 310.8 \text{ K}$$

$$1 \rightarrow 2 \quad \Delta U = W_{EC} = n C_v \int_{T_1}^{T_2} dT = 2 \cdot 2.5 (310.8 - 600) \cdot 8.314 = -12.0046 \text{ J}$$

$$\boxed{C_p = C_v + R} \quad \frac{C_v}{R} = 3.5 - 1 = 2.5$$

$$2 \rightarrow 3 \quad \Delta U = \dot{Q}$$

$$\Delta U = n C_v (T_3 - T_2) = 12.024 \text{ kJ} = \dot{Q} \quad W_{EC} = 0$$

$$3 \rightarrow 1 \quad \text{EB: } \Delta U = \dot{Q} + W_{EC} = 0 \quad \text{by } T \text{ konstant}$$

$$W_{EC} = - \int p dV = -RT_1 \ln \frac{V_1}{V_3} \quad V_3 = V_2 = \frac{nRT}{p} = \frac{2 \cdot 8.314 \cdot 310.8}{10^5} = 9.0517 \text{ m}^3$$

$$W_{EC} = - \int p dV = -RT_1 \ln \frac{V_1}{V_3} \quad V_3 = V_2 = \frac{nRT}{p} = \frac{2 \cdot 8.314 \cdot 310.8}{10^5} = 0.0517 \text{ m}^3$$

$$= -16.4 \text{ kJ} \quad \dot{Q} = -W_{EC} = 16.4 \text{ kJ}$$

$$\text{TOTAL} \quad \dot{Q}_{tot} = \dot{Q}_{2 \rightarrow 3} + \dot{Q}_{3 \rightarrow 1} = 12.024 - 16.4 = -4.4 \text{ kJ}$$

energi - förmåga att utföra arbete

potentiell energi - arbete som krävs flytta två droppar närmare el. längre ifrån varandra.

entropi - för att räkna med förluster i förmåga att utföra användbart arbete.

jämvägt - ingen drivande kraft för förändring av systemet

steady-state : öppet system, massflödet samma, ingen ackumulering

kinetisk energi enda energiformen för ideal gas

C_v = värmekapacitet - proportionalitetskonstant mellan temperatur och inre energi.

inre energi beror endast av temperatur för en ideal gas.

saturation condition = mättnadstillstånd = tillståndet då två faser samexisterar

critical point : identisk gas och vätska

quality : massprocenten av ånga/vätska i en blandning.

ex. 1.3

F.4 7/9-10

Anv. av energi- och entropibalanser

Energibalans (försumma kinetisk och potentiell energi)

$$\frac{d(mU)}{dt} = \sum_i H_i^{in} \dot{m}_i^{in} - \sum_j H_j^{ut} \dot{m}_j^{ut} + \sum_{ytör} \dot{Q} + \dot{W}_{EC} + \dot{W}_S$$

$$H = U + PV$$

inre energi

Entropi S

klassisk definition

$$dS = dQ_{rev} / T_{sys} \quad \frac{dS}{dQ} = \frac{1}{T}$$

temp. vid värmeöverföringsytan

Entropibalans

Ackumulerat = tillfört - bortfört + genererat. gradienter, turbulens etc.
svårberäknlig

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{in} S_i^{in} \dot{m}_i^{in} - \sum_j S_j^{ut} \dot{m}_j^{ut} + \sum_{ytör} \frac{\dot{Q}}{T_{sys}} + \dot{S}_{gen} \quad (2)$$

$T_{sys} \leftarrow$ vid just den ytan

Användning

a) För analys av system

Beräkna \dot{S}_{gen} mha. 2 $\dot{S}_{gen} > 0 \Rightarrow$ "förluster" i systemet (mer oordning) $\dot{S}_{gen} = 0 \Rightarrow$ ideal-förlustfri $\dot{S}_{gen} < 0 \Rightarrow$ omöjligt, bryter mot termodynamikens andra huvudsats!

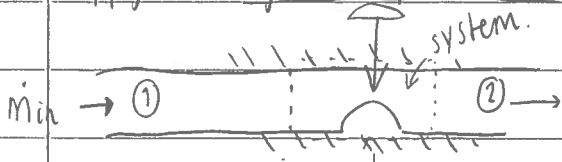
b) För att finna en förlustfri utformning eller "termodynamiskt bäst möjliga utformning"

Utgå från att $\dot{S}_{gen} = 0$ och använd (2) (man beräkna övriga storheter fr. c)

ex) E/L 2.12 och 3.9.

stryppventil

uppgift: reglera tryck eller flöde.



om steady-state + liten hastigh.ändring.
 inget tillförd arbete
 ingen tillförd värme

Energibalans

steady-state → $0 = H_1 \cdot \dot{m} - H_2 \cdot \dot{m} + 0 \Rightarrow H_1 = H_2$, dvs $\Delta H = 0$ ← $v_1 \rho l_1$

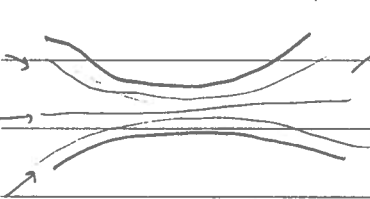
Entropibalans

$0 = \dot{S}_1 \dot{m} - \dot{S}_2 \dot{m} + 0 + \dot{S}_{gen}$ troligt > 0 turbulens etc.

$\dot{S}_{gen} = \dot{m} \Delta S$ \dot{S}_{gen} troligtvis > 0 pga turbulens vid strypningen.

hur förlusten undvikas?

Ja, ibland, med speciellt utformat munstycke.



$\dot{S}_{gen} = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$

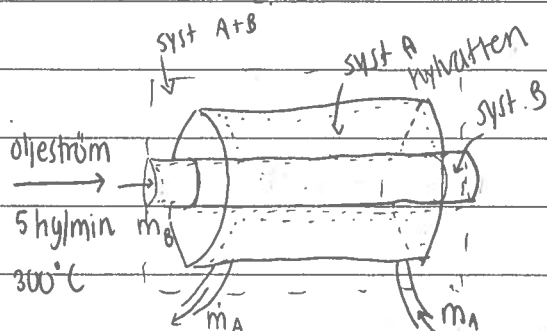
Energibalans:

$0 = \dot{m} \left(H_1 + \frac{u_1^2}{2} \right) - \dot{m} \left(H_2 + \frac{u_2^2}{2} \right)$

$\Rightarrow \frac{u_2^2}{2} - \frac{u_1^2}{2} = -\Delta H$ $u =$ strömningshastighet

exempel "nedhyllning" "nästan" samma som E-L. 3.12. a)

se också E/L 2.12.



oljan ska kylas till

150°C

vi har hylvatten (10 kg/min)

(25°C)

uppgift a) Hur stor är hyleffekten som behövs?

b) Hur varmt blir hylvattnet? c) Är nedhyllningen förlustfri?

Betrakta ett system i taget:

energi balans:

$$(B) \quad 0 = \dot{m}_B H_B^{in} - \dot{m}_B H_B^{ut} + \dot{Q}_B \quad (1)$$

$$(A) \quad 0 = \dot{m}_A H_A^{in} - \dot{m}_A H_A^{ut} + \dot{Q}_A \quad (2)$$

$$(A+B) \quad 0 = \dot{m}_A H_A^{in} + \dot{m}_B H_B^{in} - \dot{m}_A H_A^{ut} - \dot{m}_B H_B^{ut} + 0 \quad (3)$$

Anlag $P \approx$ konstant + ingen fasändring.

$$dH = c_p dT \quad (\text{om } c_p \approx \text{konstant}) \Rightarrow \Delta H = c_p \Delta T. \quad (4)$$

$$\text{sätt in i (1)} \Rightarrow \dot{Q}_B = \dot{m}_B (H_B^{ut} - H_B^{in})$$

$$\frac{5 \text{ kg/s}}{60} \cdot c_p (T_B^{ut} - T_B^{in}) \approx -37.4 \text{ kW}$$

\downarrow
 $2.51 \cdot 10^3 \text{ J/kgK}$
 \downarrow
 -150

b) sökt är T_A^{ut}

$$(3) + (4) \text{ ger } 0 = -\dot{m}_A c_{pA} (T_A^{ut} - T_A^{in}) - \dot{m}_B (T_B^{ut} - T_B^{in})$$

$$\Rightarrow T_A^{ut} \approx 70^\circ\text{C} \Rightarrow \text{oh att anta ingen fasändring.}$$

c) Förlustfri nedhylning? holla entropibalansen.

entropibalans (system A+B)

$$\Delta S_A = S_A^{ut} - S_A^{in}$$

$$0 = -\dot{m}_A \Delta S_A - \dot{m}_B \Delta S_B + \dot{S}_{gen} \quad (5)$$

$$\text{def: } \underset{T}{\dot{d}S} = \frac{\underset{T}{\dot{d}Q}}{T} = \{\text{energi balansen}\} = \frac{\dot{d}H}{T} = c_p \frac{\dot{d}T}{T}$$

$$\Delta S = \int_{T^{in}}^{T^{ut}} c_p \frac{dT}{T} = c_p \ln \frac{T^{ut}}{T^{in}} \quad (6)$$

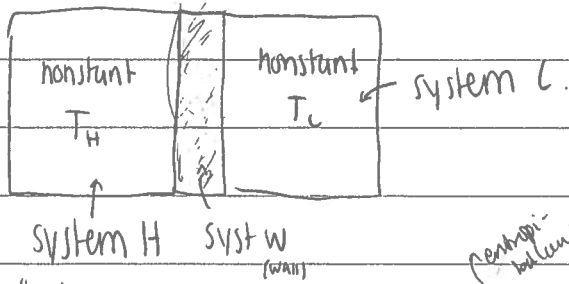
$$(6) \Rightarrow \Delta S_B = \dots - 0.7616 \text{ kJ/kgK}$$

$$\Delta S_A = 0.5887$$

$$(5) \Rightarrow \dot{S}_{gen} = -\frac{5}{60} \cdot 0.7616 + \frac{10}{60} \cdot 0.5887 \quad \frac{\text{kJ}}{\text{sK}} \approx 34.5 \text{ W/K}$$

Varför? > 0 dvs förluster. ta hjälp av "enklart möjl.ex."

E/L ex. 37



HÄR

Låt \dot{Q}_H vara värme in till system H, \dot{Q}_C till system C.

oändl. stor
klump.

perforerad vägg

$$(H) \frac{dS_H}{dt} = \frac{\dot{Q}_H}{T_H} + \dot{S}_{gen}$$

= 0 pga inga gradienter mm

För system W

inget ändrar sig i hden.

$$\frac{dS_W}{dt} = -\frac{\dot{Q}_H}{T_H} - \frac{\dot{Q}_C}{T_C} + \dot{S}_{gen}$$

Energibalans för H+C+W $\Rightarrow \dot{Q}_H = -\dot{Q}_C$

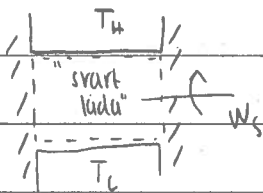
$$\Rightarrow \dot{S}_{gen} = \dot{Q}_H \left(\frac{1}{T_H} - \frac{1}{T_C} \right)$$

Tecken? Antag $T_H > T_C$

Entropi genereras \Rightarrow "förlust" och ökar med ökande ΔT .

temp. skillnad mellan H och C \Rightarrow förluster, minskar temp. skillnad \Rightarrow minskar förluster

Kan temperaturskillnaden utnyttjas för att få ut "något nyttigt", dvs arbete?



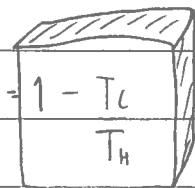
Bäst möjliga då $\dot{S}_{gen} = 0$

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\dot{Q}_H}{T_H} - \frac{\dot{Q}_C}{T_C} = 0 \Rightarrow \dot{Q}_C = -\frac{T_C}{T_H} \dot{Q}_H$$

energi balans $-\dot{Q}_H - \dot{Q}_C + \dot{W}_s = 0 \Rightarrow \dot{W}_s = \dot{Q}_H \left(1 - \frac{T_C}{T_H} \right)$ Bäst möjliga.

Termisk verkningsgrad

$$\eta = \frac{\text{utfört arbete}}{\text{tillförd värme (vid hög temp)}} = \frac{-\dot{W}_s}{-\dot{Q}_H} = \frac{\dot{W}_s}{\dot{Q}_H}$$

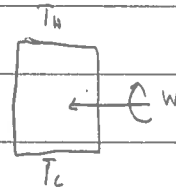


VIKTIGT RESULTAT

Om vi lyckas åstadkomma en "förlustfri" process, så kan max
 $\left[1 - \frac{T_c}{T_h} \right] \cdot 100\%$ av tillförd värme omvandlas till arbete.

F5. omvandling värme \leftrightarrow arbete, teori/praktik

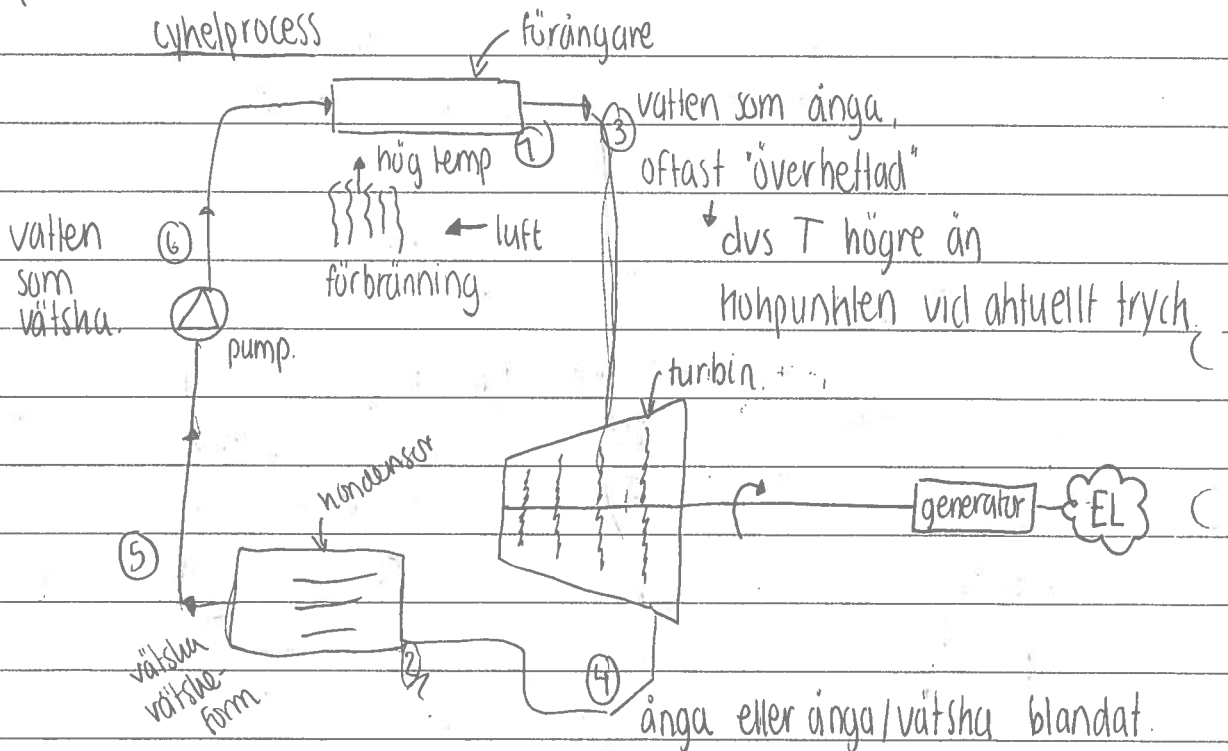
Teori \rightarrow praktik



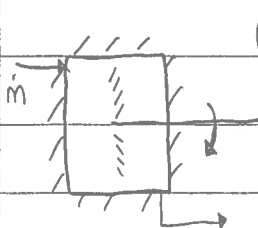
Carnotmaskin E.L. 3.5.

En mycket vanlig process/cykel för omvandling värme \rightarrow arbete

är { Rankine-cykeln
 { Ångkraftcykeln



Hur beskrivs en turbin (och en pump) termodynamiskt? (betydligt lägre tryck)



(kan betraktas som isolerad - små förluster)

Förutsättning: steady-state, $\dot{Q} = 0$

$$EB: 0 = \dot{m} H^{in} - \dot{m} H^{out} + \dot{W}_s \Rightarrow \boxed{\dot{W}_s = \dot{m} \Delta H}$$

entropibalans

$$0 = \dot{m} s^{in} - \dot{m} s^{ut} + \dot{S}_{gen}$$

Som referens (och som beräkningsväg) - ideal process:

Antag $\dot{S}_{gen} = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$ (ideal turbin/expansion)

För att beskriva den verkliga turbinen inför vi en verkningsgrad:

EL 3.11

$$\eta = \frac{-\dot{W}_{verklig}}{-\dot{W}_{ideal}} = \frac{\Delta H_{verklig}}{\Delta H (\Delta S = 0)} = \frac{H^{ut} - H^{in}}{H^{ut} (\Delta S = 0) - H^{in}}$$

OBS! $P^{ut}(\text{verklig}) = P^{ut}(\Delta S = 0)$ dvs trycket samma.

Beräkningsgång (allmänt - gäller även om vi inte har idealgas och vattenånga är inte särskilt ideal!!)

Givet: (vanligtvis) $P^{in}, T^{in}, P^{ut}, \eta_T \rightarrow$ ofta tillverkningsdata.

a) H^{in} och s^{in} fås ur tabell / diagram / ekvation för aktuellt medium (oftast vattenånga)

b) Beräkna tillståndet efter ideal expansion

$s^{ut} = s^{in}$ $P^{ut} = P^{in} \Rightarrow$ tabell / diagram / ... H^{ut} .

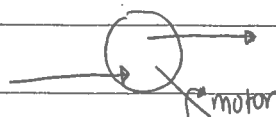
$s_r^{OF, p, m}$ står för ideal

c) Beräkna verklig entalpiändring mha. verkningsgrad.

$$\Delta H = \eta_T (H^{ut} - H^{in})$$

d) $\dot{W}_s = \dot{m} \Delta H$

PUMP



I princip samma ekvationer för pump som för turbin.

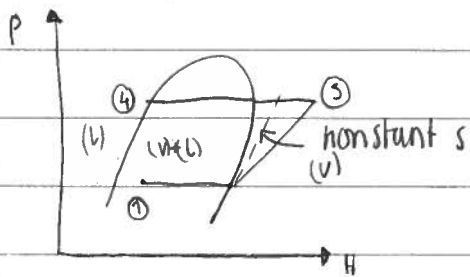
$$\eta_p = \frac{\dot{W}_{ideal}}{\dot{W}_{reellt}} = \frac{\Delta H (\Delta S = 0)}{\Delta H (\text{verklig})}$$

$$\text{COP} = \frac{T_H}{T_H - T_C}$$

I E.L härleds COP för en kylprocess

$$\text{COP}(\text{kylprocess}) = \frac{\text{upptagen värme}}{\text{Tillfört arbete}} = \frac{\dot{Q}_C}{\dot{W}_S} = \frac{T_C}{T_H - T_C}$$

värmepump



$$0 = \Delta H \dot{m} + \dot{Q}$$

9/19

F6

$$S = k_B \ln p \quad \text{statistisk def.}$$

$$ds = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad \text{klassisk def.}$$

spontan process $\Delta S > 0$

reversibel process - oändligt långsam

cykelprocess $\Delta S = 0$ (bönar)reversibel adiabatisk process: $\Delta S = 0, (Q = 0)$ reversibel fasomvandling: $\Delta S = \Delta H / T$

$$dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP = dQ + VdP = dQ \quad \text{vid konstant } P$$

LÄS SJÄLV! Introduktion till reella gaser.

Isobar entropiändring

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT \quad \dots \quad dH = Tds + VdP$$

$$S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT \quad \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P}_{C_P} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

Fasomvandlingar (rev, (T, P) konstant)

$$ds = \frac{dQ}{T} \quad dH = dQ + VdP = dQ \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

isobar entropi

$$S(T) = S(0) + \int_0^T C_P dT + \sum_i \frac{\Delta_{\text{trs},i} H}{T_{\text{ms},i}}$$

SNRIV IN I BOKEN! Debyes T^3 -lag

$$C_P = aT^3 \quad \text{då } T \rightarrow 0$$

Dvs om C_P är ändrad ned till T_0 , ges entropibidraget mellan 0 och T_0 av

$$S(T_0) - S(0) = \frac{C_P(T_0)}{3}$$

3:e HS

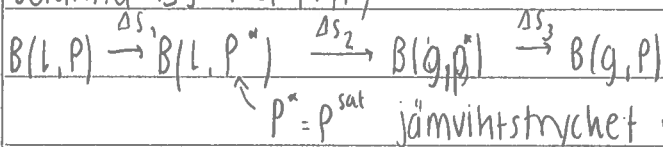
entropin för perfekt kristall = 0 vid $T=0$

Fasomvandlingar vid jämvikt!

Välj en reversibel väg.

Ex) $B(l) \rightarrow B(g)$

Beräkna ΔS vid (T, P)



$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\Delta S_1 \approx 0 \quad (\Delta S_1 \ll \Delta S_2, \Delta S_3)$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta_{vap} H}{T}, \quad \Delta S_3 = -R \ln \frac{P}{P^*}$$

(approximerat som ideal gas)

fasomvandlingar måste behandlas vid jämvikt

partiallya derivator smf 2 s. 13-15

ex) $U = U(V, T)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

konstant V $T_1 = U(T_1)$

$$T_2 = U(T_2)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \approx \frac{U(T_2) - U(T_1)}{T_2 - T_1} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{U(T+dT) - U(T)}{dT}$$

$$T_1 = T \quad T_2 = T + dT$$

$$U(T+dT) = U(T) + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

$$dU = U(T+dT) - U(T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

dU och dH (slutet system)

1:a HS. $dU = dQ + dW$

DEF: $H = U + PV$

Rev. EC-arbete $dW = -PdV$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$\Rightarrow dU = dQ - PdV$$

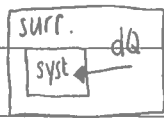
$$= dQ - PdV + PdV + VdP$$

2:a HS reversibel process

$$= dQ + VdP = TdS + VdP$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad dU = TdS - PdV$$

A och G (A & J s. 284)



$$dS_{\text{surr}} = -\frac{dQ}{T} \quad \text{spontan process: } d(S+S_{\text{surr}}) \geq 0$$
$$dS - \frac{dQ}{T} \geq 0$$

$$dU = dQ - PdV$$

$$dH = dQ + VdP$$

konst. T, V .

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0$$

$$-Tds + dU \leq 0$$

$$d(U-TS)_{T,V} \leq 0$$

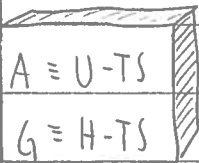
$$dH = dQ + VdP$$

konst T, P

$$dS - \frac{dH}{T} \geq 0$$

$$-Tds + dH \leq 0$$

$$d(H-TS)_{T,P} \leq 0$$



$$dU, dH, dA, dG$$

$$dU = Tds - PdV$$

$$dH = Tds + VdP$$

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - Tds - SdT$$

$$= Tds - PdV - Tds - SdT = -SdT - PdV$$

$$G = H - TS \quad dG = dH - Tds - SdT$$

$$= Tds + VdP - Tds - SdT = -SdT + VdP$$

spontan process om

det maximala utvinnbara arbetet inkl.

läs smf.

U, H, A, G tillståndsfunktioner

En maxwellrelation

$$dA = -SdT - PdV$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$$

$$\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T} = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \right]_T = \left(-\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

$$\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \right]_V = \left(-\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

De blandade andraderivatorna är lika

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Tryckberoende hos H

$$dH = TdS + VdP$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Maxwell: $\left(-\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ Testa med $PV = RT$

Tryckberoenden Reala gaser

$$PV = RT + BP$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad V = \frac{RT}{P} + B \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} + \frac{dB}{dT}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = \frac{RT}{P} + B - T \left(\frac{R}{P} + \frac{dB}{dT} \right) = B - T \frac{dB}{dT}$$

$$\Delta H = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = \left(B - T \frac{dB}{dT} \right) \int_{P_1}^{P_2} dP$$

VISA! (25)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{RT}{P^2}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{R}{P} + \frac{dB}{dT} \right) - P \left(-\frac{RT}{P^2} \right) = -\frac{RT}{P} - T \frac{dB}{dT} + \frac{RT}{P} = -T \frac{dB}{dT}$$

process spontan eller ej?
inför G.

$$\Delta U = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP = -T \frac{dB}{dT} \Delta P$$

alt. $H = U + PV$ $\Delta(PV) = \Delta(RT + BP) = \Delta(RT) + \Delta(BP) = B \Delta P$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

$$PV = RT + BP, \quad V = \frac{RT + B}{P}$$

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP = \int_{P_1}^{P_2} V dP = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} + B \int_{P_1}^{P_2} dP = RT \ln \frac{P_2}{P_1} + B \Delta P$$

Molvolyum V (V_m)

$$\rho = \frac{m}{V} \quad n = \frac{m}{M} \quad \Rightarrow \quad \rho = \frac{nM}{V} = \frac{M}{V/n} = \frac{M}{V} \quad , \quad V = \frac{M}{\rho}$$

Obs! M anges ofta i g mol^{-1}

Z kompressibilitetsfaktor

$$3.66 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$\rho_{\text{vatten}} = 992.2 \text{ kg/m}^3$$

$$992.2 \cdot 3.66 \cdot 10^{-4} \approx 0.363 \text{ kg/s}$$

$$\dot{Q}_H = \dot{m} \Delta H = 992.2 \cdot 3.66 \cdot 10^{-4} \cdot (173.173 - 145.41781) = 10.08 \text{ kW}$$

$$\text{COP} = \frac{\dot{Q}_H}{P_{\text{el}}} \approx 3.08$$

$$\dot{Q}_H = \dot{m}_w c_p \Delta T_w = 992.2 \cdot 3.66 \cdot 10^{-4} \cdot 6.64 \cdot 4175 \approx 10.07 \text{ kW}$$

$$\text{COP}_c = \frac{T_H}{T_H - T_C} = \frac{315.15}{315.15 - 260.65} \approx 5.78$$

$$T_H = T_{\text{KOND}} = 42^\circ\text{C} = 315.15 \text{ K}$$

$$T_C = T_{\text{FÖRÄNG}} = -12.5^\circ\text{C} = 260.65 \text{ K}$$

$$\frac{0.05}{71} \approx 7.04 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$\frac{0.05}{71} \cdot 1085 \approx 0.76 \text{ kg/s}$$

$$\eta_c = \frac{\text{COP}}{\text{COP}_c} \approx 0.53$$

$$\dot{Q}_c = \dot{m}_{\text{vatten}} \Delta H_c = \dot{m}_{\text{vatten}} c_p \Delta T = 0.72 \cdot 3.3 \cdot (-2.42) \approx -5.75 \text{ kJ}$$

eg 1085 kg/m³

$$\dot{m}_{\text{vatten}} = \frac{0.1}{138} \approx 7.2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$\rho = (1000 \text{ kg/m}^3)$$

$$T_{\text{ut}} = 4.04^\circ\text{C}, T_{\text{in}} = 6.46^\circ\text{C}$$

$$H(5) - H(0) = 21.02 \text{ kJ/kg} \cdot \frac{21.02 \cdot 404}{5} \approx 16.98416 \text{ kJ/kg} = H(4.04)$$

$$H(10) - H(5) = 21 \text{ kJ/kg} \cdot \frac{21 \cdot 7.46}{5} + H(5) = 27.152 \text{ kJ/kg} = H(6.46)$$

$$\dot{Q}_c = \dot{Q}_c + P_{\text{el}} - \dot{Q}_H + X = 5.75 + 3.2727 - 10.07 + X \Rightarrow X \approx 1.05 \text{ kJ}$$

$$\frac{3}{29.2} \approx 0.1027 \text{ varv/s}$$

$$\frac{3}{29.2} \approx 3.08 \text{ kW}$$

$$0.03 \text{ m}^3 / 84 \text{ s} \approx 3.57 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s} \approx 0.35 \text{ kg/s}$$

$$\dot{Q}_H = \dot{m}_w c_p \Delta T_w = 0.35 \cdot 4175 \cdot (40.72 - 34.64) \approx 8.9 \text{ kW}$$

$$\text{COP} = \frac{\dot{Q}_H}{P_{\text{el}}} \approx 2.86$$

$$\text{COP}_c = \frac{T_H}{T_H - T_C} = \frac{41.5 + 273.15}{41.5 + 273.15 - 257.15} \approx 5.47$$

$$\eta_c = \frac{\text{COP}}{\text{COP}_c} \approx 0.52$$

$$\dot{Q}_c = \dot{m}_{\text{vatten}} c_p \Delta T = \frac{0.05}{71} \cdot 1085 \cdot 3.3 \cdot (-2.08) \approx -5.24 \text{ kJ}$$

$$0 = \dot{Q}_c + P_{\text{el}} - \dot{Q}_H + X \Rightarrow X \approx 8.9 - 308 - 5.24 \approx 0.58$$

R3

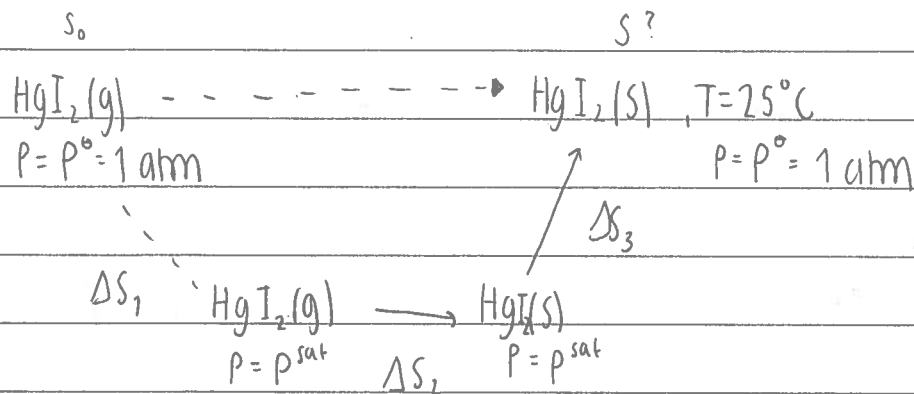
TD 3.4) sublimering - fast fas till gasfas

$\Delta H_{sub} ?$; S för $HgI_2(s)$, $T=25^\circ C$

Givet: S för $HgI_2(g)$

da vi
jäminte
trycket

$T=25^\circ C$



ΔH_{sub} Clausius Claperon eq.(2.38)

Givet $T_1=315.0$ $P_1=6.01488 Pa$

$$\Delta H_{sub} \approx -R d \ln P^{sat} / d(1/T)$$

$T_2=353.5$ $P_2=0.6386 Pa$

$$\Delta H_{sub} \approx -R \ln(P_2/P_1) / (1/T_2 - 1/T_1) = 90.40 kJ/mol$$

P^{sat} vid $25^\circ C$, eq 2.38

$$d \ln P^{sat} = -\frac{\Delta H_{sub}}{R} d(1/T) \quad \ln(P_2/P_1^{sat}) = -\frac{\Delta H_{sub}}{R} (1/T_1 - 1/T_2) \quad P_{25}^{sat} = 0.002116 Pa$$

ΔS , isotherm

$\Delta S = \frac{Q_{REV}}{T}$ EB $\Delta U = 0 + W_{EC} = 0$, ty idealgas, $T = konst$
 $Q = -W_{EC}$

$$W_{EC} = -\int P dv \quad P = RT \text{ (ig)} \quad W_{EC} = -\int P dv = -\int RT dv$$

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_{V_0}^{V^{sat}} P dv = R \ln \left(\frac{V_2^{sat}}{V_1^0} \right) = \left[T = konst \quad \frac{V^{sat}}{V^0} = \frac{P^0}{P^{sat}} \right] = R \ln \left(\frac{P^0}{P^{sat}} \right) \approx 747.04 J/molK$$

$$\Delta S_2 = \left\{ \text{eq 3.18} \right\} = -\frac{\Delta H_{\text{sub}}}{T_{25}} = -303.2$$

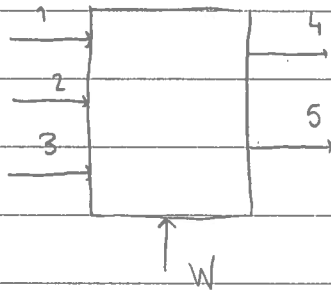
$$\boxed{dH = dQ}$$

 isobar, isotherm

$\Delta S_3 \doteq \{ \text{kompression av fast fas} \} \approx 0$ (samma för vätska)

$$S = S_0 + \sum_{i=1}^3 \Delta S_i = 179.9 \text{ J/molK}$$

E. 2.20



massbalans: $\frac{dm}{dt} = \sum \dot{m}_{in} - \sum \dot{m}_{ut} = \dot{m}_1 + \dot{m}_2 + \dot{m}_3 - \dot{m}_4 - \dot{m}_5 = 0$

steady state $\Rightarrow \Delta U = 0$.

EB: $\sum \dot{H} \dot{m}_{in} - \sum \dot{H} \dot{m}_{ut} + \dot{Q} + \dot{W} = 0$

$$-(H^1 \dot{m}_1 + H^2 \dot{m}_2 + H^3 \dot{m}_3 - H^4 \dot{m}_4 - H^5 \dot{m}_5 + \dot{W}) = \dot{Q}$$

$$= -\left(\frac{104.83 \cdot 54}{60} + \frac{2943.7 \cdot 35}{60} + (0.9 \cdot 466.8 + 0.9 \cdot 2692.98) \right)$$

$$0.1692 - 0.1434 = 0.0258$$

$$0.15 - 0.1434 = 0.2558$$

$$0.0258$$

$$482.59 - 461.42 = 21.17$$

$$H(0.15) = 461.42 + 0.2558 \cdot 21.17$$

$$\frac{30}{60} - \frac{65}{60} \left(\frac{2768 \cdot 30}{60} - \frac{3072 \cdot 1 \cdot 54}{60} + 2 \right)$$

$\approx 466.8 \text{ kJ/kg}$

$$2691.06 + 0.2558 \cdot (2698.58 - 2691.06)$$

$$= 2692.98$$

13/19 RÖ

T.3.5. entropi

$$\frac{ds}{dt} = \sum s_{in} \dot{m}_{in} - \sum s_{ut} \dot{m}_{ut} + \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{s}_{gen}$$

Turbin (vanligtvis ingen ackumulering av massa)

isentropish $\frac{ds}{dt} = 0$

$\dot{m}_{in} = \dot{m}_{ut}$

$\Delta U = 0$, steady-state

Adiabatisk $\dot{Q} = 0$

för turbin } EB: $\Delta H \dot{m} + \dot{Q} + \dot{W}_{ec} + \dot{W}_s = 0$

för turbin

$\dot{W}_s = -\Delta H \dot{m}$

Isentrop)verhållningsgrad: $\eta_T = \frac{W_s}{W'_s}$

för kompressor

$W'_s \leftarrow$ isentroparbete, har störst värde för turbin.

$\eta_h = \frac{W'_s}{W_s}$

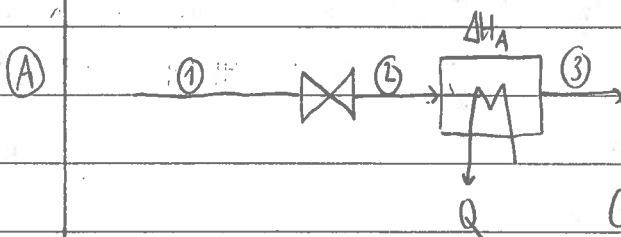
$W_s \leftarrow$ verkliga arbetet del största.

$P = 10 \text{ bar} \rightarrow 1 \text{ bar}$

isentrop: 7 kJ/kg

$T = 823 \text{ K}$
 $P = 10^5 \text{ Pa}$

$P = 1.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$



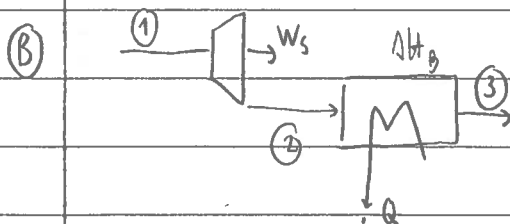
Givet för A, B

$T_1 = 250^\circ\text{C}$ $P_1 = 10 \text{ bar}$

$P_2 = 1.5 \text{ bar}$

$T_3 = 85^\circ\text{C}$ $P_3 = 1.5 \text{ bar}$

$\dot{Q} = 0.5 \text{ MW}$



Beräkning av W_s

EB turbin $\Delta H \dot{m} = -\dot{W}_s$ $\eta_T = \frac{W_s}{W'_s} = \frac{\Delta H}{\Delta H'}$

isentrop expansion $\Delta s = 0$

$$s_1 = \left[\begin{array}{l} 10 \text{ bar} \\ T = 250^\circ \end{array} \right] = 6.9265 \text{ kJ/kgK}$$

$$s_2 = [s_1, P = 1.5 \text{ bar}]$$

$$q = 0.946$$

Beräkning av H'_2

$$H'_2 = q H^v + (1-q) H^L = 2569.5 \text{ kJ/kg}$$

$$\Delta H' = H'_2 - H_1 = -373.57 \text{ kJ/kg}$$

$$\text{verhållig: } \Delta H = \eta \Delta H' = -317.53 \text{ kJ/kg}$$

$$s_v = 7.243 \text{ kJ/kgK}$$

$$s_L = 7.417 \text{ kJ/kgK}$$

$$H^v = 2690.8 \text{ kJ/kg}$$

$$H^L = 461.9 \text{ kJ/kg}$$

$$H_1 = \left[\begin{array}{l} 10 \text{ bar} \\ 250^\circ \text{C} \end{array} \right] = 2943.7 \text{ kJ/kg}$$

Beräkning av massflödet

EB vvx. ena sidan.

$$\Delta H \dot{m} + \dot{Q} = 0$$

$$\textcircled{A} \Delta H_A \dot{m}_A$$

$$H_3 = \left[\begin{array}{l} 85^\circ \text{C} \\ 1.5 \text{ bar} \\ \text{antag} \\ \text{incompressibel} \end{array} \right]$$

$$\Delta H_A = H_3 - H_2 = [H_3 - H_2] = -2587.09 \text{ kJ/kg}$$

$$\dot{m}_A = \frac{-\dot{Q}}{\Delta H_A} = 0.1933 \text{ kg/s}$$

$$\textcircled{B} \Delta H_B = \left[\begin{array}{l} H_2 = H_1 + \Delta H_T \\ H_2 = 2625.6 \text{ kJ/kg} \end{array} \right] = -2269.6 \text{ kJ/kg}$$

$$\dot{m}_B = \frac{-\dot{Q}}{\Delta H_B} = 0.2203 \text{ kg/s}$$

$$-\Delta H_T \dot{m}_B = \dot{W}_s = 317.53 \cdot 0.2203 = 69.95 \text{ kW}$$

$$\text{b) Ökning } \frac{\dot{m}_B - \dot{m}_A}{\dot{m}_A}$$

14/9

F7

innehåll cykler med "tvåfasarbetsmedier"

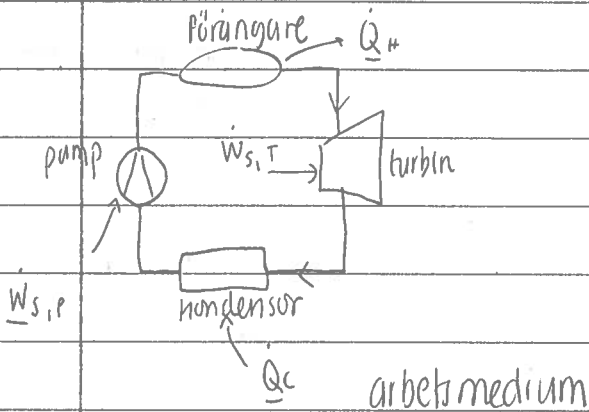
- tillbakablick - fördjupning

Tillståndsekvation

Gasturbin (Brayton-cykeln) "enfasarbetsmedium"

Ångkraft

värme → arbete



$$\dot{Q}_H > 0$$

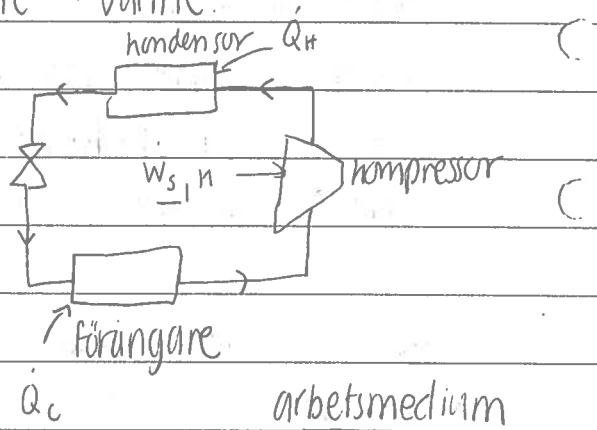
$$\dot{Q}_C < 0$$

$$\left. \begin{array}{l} \dot{W}_{s, \text{turbin}} < 0 \\ \dot{W}_{s, \text{pump}} > 0 \end{array} \right\} \Sigma \dot{W}_s < 0$$

arbetsmedium vatten. ≠ idealgas

värmepump

arbete → värme



$$\dot{Q}_H < 0 \text{ (ska levereras) "höldmedium"}$$

$$\dot{Q}_C > 0 \text{ eller hölväte}$$

$$\dot{W}_s^{\text{kompr}} > 0 \neq \text{idealgas}$$

Godhetsstal (det vi vill ska vara högt/bra)

$$\eta \text{ (termisk verkningsgrad)}$$

$$= \frac{-\dot{W}_{s,T} - \dot{W}_{s,p}}{\dot{Q}_H} = \frac{\dot{Q}_H + \dot{Q}_C}{\dot{Q}_H}$$

$$COP = \frac{-\dot{Q}_H}{\dot{W}_s}$$

$|W_p| \ll |W_T|$ räknar approx., kan försumma pumparbete

Gynnar verkningsgraden

konsekvenser

Stort \dot{Q}_H

hög temp - högt tryck i förlångaren

Litet \dot{Q}_C

låg temp - lågt tryck i förlångaren

Tillståndsekvationer

→ attraktionsterm: -attraktion mellan molekyler

$$P = \frac{RT\rho}{1-b\rho} - \frac{a(T)\rho^2}{1+ub\rho+w(b\rho)^2}$$

↑ repulsionsterm.

visar när temperaturen går i höjden.

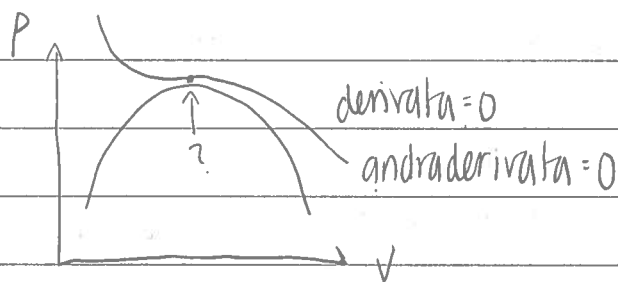
balansen mellan dessa bestämmer trycket

Peng-Robinson $u=2, w=-1$

ρ : mol/m³ T : K P : Pa

b olika för olika ämnen

a beror av temperaturen.



P_c, T_c kritiska punktens tryck och temperatur.

w accentrisch faktor $w = -1 - \log_{10} \left(\frac{P_{sat}}{P_c} \right) \Big|_{T_r=0.7}$

$$K(w) = 0.37464 + 1.54226w - 0.26993w^2$$

$$b = \frac{0.07779607RT_c}{P_c} \quad a = \frac{0.45723553R^2T_c^3}{P_c} \left[1 + K(w) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2$$

Z kompressibilitetsfaktor = 1 för idealgas

$Z > B$ krav (för de rötter man är intresserad av)

$T < T_c, P = P_{sat}$ 3 st. (gas, oastabil, vätska)

$T < T_c, P \ll P_{sat}$ 1 gas

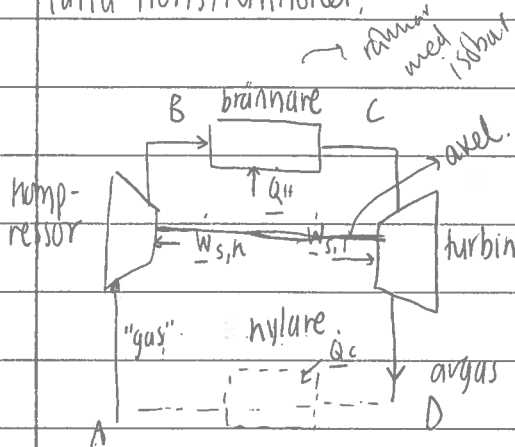
$T < T_c, P \gg P_{sat}$ 1 (v)

$T > T_c$ 1

Gasturbin- (Brayton-) cykeln (levererar kraft)

(t.ex. i flygplan, för elproduktion, reservkraft)

lägga konstruktioner,



Teoretisk (men bra) modell "Air standard cycle" ASC

ASC

Approximera bränningsgas/avgas med idealgas (\approx luft)

Slut cykeln entalpiändring över kompressorn:

$$\dot{W}_{s,H} = \dot{m}(H_B - H_A)$$

$$= \dot{m}(H_B' - H_A) \quad \text{entalpi efter ideal kompression (s konstant)}$$

$\eta_n \leftarrow$ kompressor verkningsgrad (i nämnaren, ty behöver mer arbete)

$$= \frac{\dot{m}}{\eta_n} c_p (T_B' - T_A)$$

$$\dot{Q}_H = \dot{m}(H_C - H_B) = \dot{m} c_p (T_C - T_B)$$

$$\dot{W}_{s,T} = \dot{m}(H_B - H_C) = \dot{m} \eta_T (H_B' - H_C) = \dot{m} \eta_T c_p (T_B' - T_C)$$

A \rightarrow B' och C \rightarrow D' är isentropa, dvs $\Delta S = 0$

$$\text{EL 3.23 } \Delta S^{ig} = c_p \ln \left(\frac{T_B'}{T_A} \right) - R \ln \left(\frac{P_B}{P_A} \right) = 0$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{T_B'}{T_A} \right) = \frac{R}{c_p} \ln \left(\frac{P_B}{P_A} \right) = \ln \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{R/c_p}$$

$$\Rightarrow \frac{T_B'}{T_A} = \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{R/c_p} \quad \frac{R}{c_p} = c_p - c_v = 1 - \frac{1}{\gamma} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

PSS. $\frac{T_D'}{T_C} = \left(\frac{P_D}{P_C}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{P_A}{P_B}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$

Godhetstal

Vad är termiska verkningsgraden?

$\eta = \frac{\text{netto levererat till omgivningen}}{\text{tillförd värme}} = \frac{-\dot{W}_{s,i} - \dot{W}_{s,h}}{\dot{Q}_4}$

(vid hög temp)

$$\Rightarrow \eta = \frac{-c_p (T_B' - T_A) - (c_p \eta_T (T_D' - T_C))}{c_p (T_C - T_B)}$$

EL ex. 4.7 specialfall

$\eta_h \cdot \eta_T = 1$

$\Rightarrow \eta = \frac{-(T_B' - T_A - T_D' + T_C)}{T_C - T_B'}$

$\frac{T_C - T_B'}{T_C - T_B'}$
1

$\frac{T_D' - T_A}{T_C - T_B'}$

sätt in uttryck (1) och (2)

$\eta = 1 - \left(\frac{P_A}{P_B}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$

Specialfall

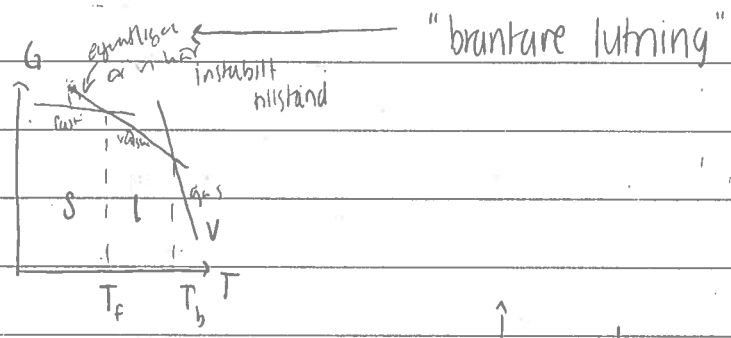
Dissipation omvandling av energi till värmeenergi

Läs EL. 2.4.

Fasomvandlingar

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -S \quad S^V \gg S^L > S^S$$



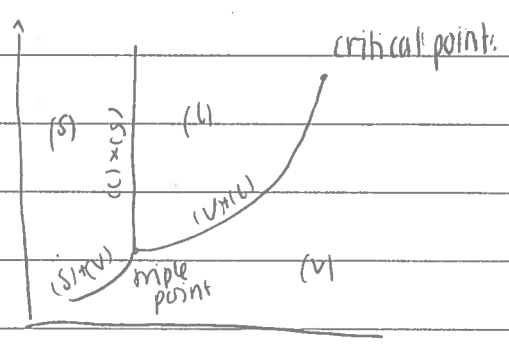
faser

$$F = C - P + 2$$

komponenter
Rent ämne: C=1

en fas: P=1 \Rightarrow F=2

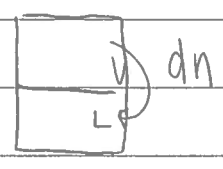
två fas: P=2 \Rightarrow F=1



hemisk potential $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq i}$

Fasjämvikt

ex)



antals ske spontant
T, P konstant

$$G = G^L + G^V \quad G \text{ minskar}$$

$$dG = dG^L + dG^V = 0 \text{ vid jämvikt.}$$

$$\mu^L dn^L + \mu^V dn^V = 0$$

$$dn^V = -dn^L$$

$$(\mu^L - \mu^V) dn^L = 0 \Rightarrow \mu^L = \mu^V$$

eller $G^L = G^V$ vid jämvikt.

Ändring av (T, P) vid jämvikt

$\alpha, \beta \quad \alpha \rightleftharpoons \beta$ (två faser)

$$G^\alpha = G^\beta$$

$$dG^\alpha = dG^\beta$$

$$-s^\alpha dT + v^\alpha dP = -s^\beta dT + v^\beta dP$$

$$dG = -s dT + v dP$$

$$(v^\alpha - v^\beta) dP = (s^\alpha - s^\beta) dT$$

$$\Delta V dP = \Delta S dT \Leftrightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

CLAPEYRONS EKVATION

$$G = H - TS \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0 \text{ (vid jämvikt)}$$

(T konstant)

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Smältning ("fusion")

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T \Delta_{\text{fus}} V} \quad \text{Jämvikt } (T_1, P_1)$$

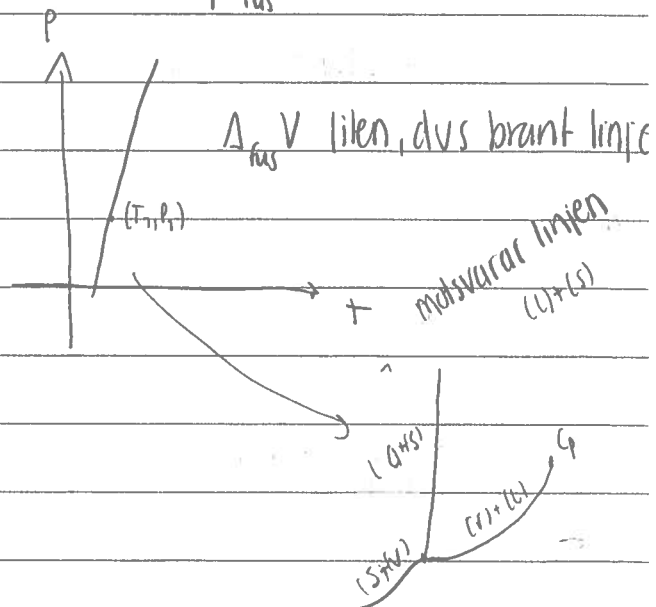
Antag att ΔH och ΔV beror svagt av T och P .

$$dP = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T \Delta_{\text{fus}} V} dT \quad \int_{P_1}^P dP = c \int_{T_1}^T \frac{dT}{T} \Rightarrow P - P_1 = c \ln\left(\frac{T}{T_1}\right) \approx c \frac{T - T_1}{T_1}$$

$$\ln\left(\frac{T}{T_1}\right) = \ln\left(\frac{T_1 + T - T_1}{T_1}\right) = \ln\left(1 + \frac{T - T_1}{T_1}\right) \Rightarrow P \approx P_1 + \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_1 \Delta_{\text{fus}} V} (T - T_1)$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \dots \quad |x| \ll 1$$

$$\text{dvs } \ln\left(\frac{T}{T_1}\right) \approx \frac{T - T_1}{T_1}$$



rent ämne - kemisk potential = G

ökar tryck => smältpunkten ökar.

vatten undantag! $v^L < v^S$ (isbitar flyter!) dvs tvärt om!

Tryckberoende hos G - fugacitet

$$dG = -SdT + VdP = VdP \text{ vid konstant temp}$$

ideal gas (ig) : $V = \frac{RT}{P}$

$$dG^{ig} = RT \frac{dP}{P} = RT d \ln P$$

Real gas

$$d \ln f = \frac{Z dP}{P}$$

$$Z = \frac{PV}{RT} \Rightarrow V = \frac{ZRT}{P}$$

$$dG = ZRT \frac{dP}{P} = RT d \ln f \text{ DEF. AV FUGACITET, } f$$

$$dG - dG^{ig} = RT d \ln f - RT d \ln P = RT d (\ln f - \ln P) = RT d \ln \left(\frac{f}{P} \right)$$

$$\frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} d(G - G^{ig}) = \int_{P_1}^{P_2} d \ln \left(\frac{f}{P} \right)$$

$$\frac{1}{RT} \left\{ [G(P_2) - G^{ig}(P_2)] - [G(P_1) - G^{ig}(P_1)] \right\} = \ln \frac{f(P_2)}{P_2} - \ln \frac{f(P_1)}{P_1}$$

Låt $P_1 \rightarrow 0$, $P_2 = P$

fugacitetskoefficient. $\rightarrow 0$

$$\frac{1}{RT} (G - G^{ig}) = \ln \left(\frac{f}{P} \right) = \ln \phi$$

Lab

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \{ig\} = \int c_p dT = c_p \Delta T \approx 800 \text{ J} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 57 \text{ K}$$

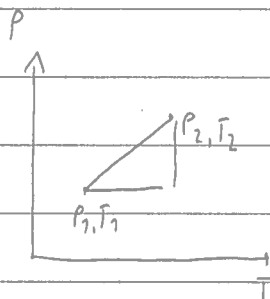
$$\Delta S = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

isobar
10

mätfel-våg, termometer,

förmöring av luft

vakuum



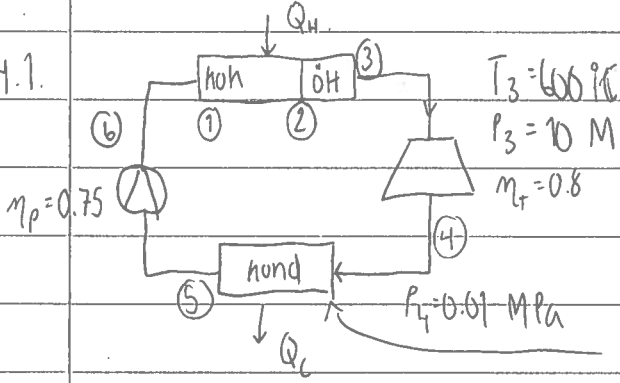
ΔH ideal gas $\Delta H = \Delta H^\circ$

$\Delta S \neq \Delta S^\circ \Rightarrow \Delta G_1 \neq \Delta G_1^\circ$

R6
EB.

$$= \sum H^{\text{in}} \dot{m}^{\text{in}} - \sum H^{\text{ut}} \dot{m}^{\text{ut}} \quad \dot{m}^{\text{in}} = \dot{m}^{\text{ut}} \quad \Delta H_{\text{net}} = H^{\text{ut}} - H^{\text{in}} \Rightarrow HL = -\Delta H \dot{m}$$

4.1.



kapacitet 80 MW

det man får ut -
det man
måste tillföra
vid pumpen

barn fastställnings
konstant tryck

konstant tryck
och temperatur
vid fasövergång

a) EB turbin: (antag adiabatisch)

$$\dot{W}_s = \Delta H \dot{m}$$

$$H_3 = \left[\begin{array}{l} \text{ur tabell} \\ P_3, T_3 \text{ ÖH} \end{array} \right] = 3623 \text{ kJ/kg}$$

$$\dot{W}_s = \Delta H \dot{m}$$

$$W_s = \Delta h_{\text{net}}$$

$$S_3 = [-11] = 6.899 \text{ kJ/kg}$$

$$S_4 = S_3 \text{ antar isentrop. } \left[\begin{array}{l} s_{p_4}^v = 8.1488 > S_4 \Rightarrow \text{q beräknas} \\ \text{blandfas } s_{p_4}^L = 0.6492 \end{array} \right]$$

$$q_4 = \frac{s - s^L}{s^v - s^L} = (\text{hävstängsregel}) = 0.833$$

$$s = q_4 (s_v - s_L) + s^L$$

$$H_4^i = q_4 H_4^v + (1 - q_4) H^L = 2185.16 \text{ kJ/kg}$$

$$H^L = 197.87$$

$$H^v = 2583.86$$

$$\eta_T = \frac{W_s}{W_s'} = \frac{\Delta H}{\Delta H'} = 0.8$$

$$W_s = \eta_T W_s' = \eta_T \Delta H' = -1150.3 \text{ kW/kg}$$

\uparrow
 $m = 1 \text{ kg}$

$$(H_4 = H_3 + \Delta H = H_3 + \eta \Delta H' = 2472.7)$$

b) EB. Pump: $\dot{W}_s = \Delta H \dot{m}$ (1)

$$W_s = \int v dp \approx v \Delta P = \left[v_{\text{medel}} = 0.00123 \right] = v_m (P_6 - P_5) = 12.3 \text{ kW/kg}$$

\uparrow
inkompressibel

$$\eta_P = \frac{W_s'}{W_s} \Rightarrow W_s = W_s' / \eta_P = 16.4 \text{ kW/kg}$$

c) kapacitet = $-W_{s,\text{net}} \cdot \dot{m}$

$$W_{s,\text{net}} = \left[\begin{array}{l} -1150.3 \\ \uparrow \text{fr. turbin} \end{array} + \begin{array}{l} 16.4 \\ \uparrow \text{tillför pumpen} \end{array} \right]$$

$$\dot{m} = \frac{80 \cdot 10^6}{-(-1133.9 \cdot 10^3)} = 70.55 \text{ kg/s}$$

d) EB: över högre $\dot{Q} = \Delta H \dot{m} = (H_3 - H_6) \cdot \dot{m}$

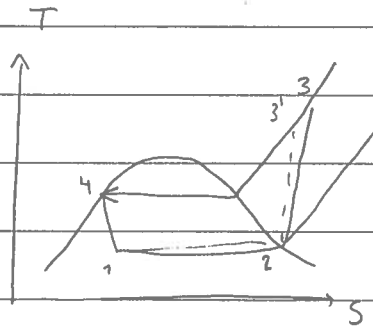
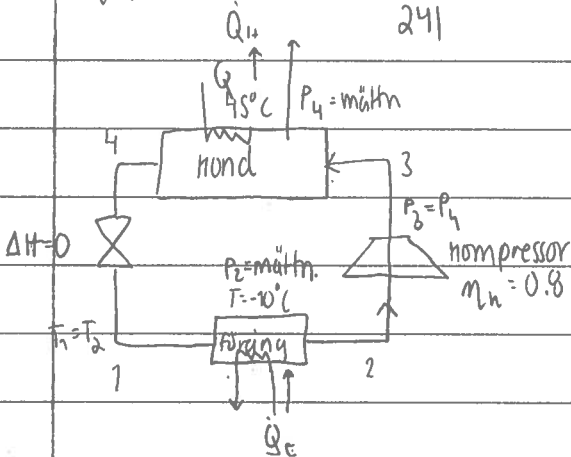
ur. (1) $\Delta H_{5 \rightarrow 6} = \dot{W}_{s,p} / \dot{m} = 16.4 \text{ kJ/kg}$

$H_6 = H_5 + \Delta H_{5 \rightarrow 6} = [H_5 = H^L, \text{ vid } P_5 = P_4, 0.01 \text{ MPa} = 191.81 \text{ kJ/kg}] = 208.21 \text{ kJ/kg}$

$\dot{Q}_H = (H_3 - H_6) \dot{m} = 241 \text{ MW}$

e) $\eta_{\text{tot}} = \frac{\text{plant Cap}}{\dot{Q}_H} = \frac{80}{241} \approx 0.33$

49.



a) \dot{Q}_c ? $\dot{m} = 1 \text{ kg}$ EB evap:

$\Delta H \dot{m} = \dot{Q}_c$

$H_1 = H_4 = \left[\begin{matrix} H_4 = H^L \\ T = 450^\circ\text{C} \\ \approx 378.15 \text{ h} \end{matrix} \right] = 263.95 \text{ kJ/kg}$ $H_{376}^L = 260.68 \text{ kJ/kg}$

$H_{320}^L = 266.76 \text{ kJ/kg}$

$H_2 = \left[\begin{matrix} H_2 = H^V \\ T = 10^\circ\text{C} \\ 263.15 \text{ h} \end{matrix} \right] = 392.65 \text{ kJ/kg}$

b) $\dot{Q}_c = 1(H_2 - H_1) = 128.7$

EB kondensator: $\dot{Q}_H = \Delta H \dot{m}$

$H_4 = 263.95 \text{ kJ/kg}$

H_3 ? EB kompressor. $\dot{W}_s = \Delta H \dot{m}$ $\eta_k = \frac{\dot{W}'_s}{\dot{W}_s} = \frac{H_3' - H_2}{H_3 - H_2} = 0.8$

$S_2 = \left[\begin{matrix} s = s^V \\ T = 10^\circ\text{C} \\ \text{interpol} \\ \text{mättnad} \end{matrix} \right] = 1.733 \text{ kJ/kg}$

$S_3' = S_2 \left[\begin{matrix} P_{T=450} \text{ (änmärktstr.)} \\ \text{interpol} \\ \text{öH} \end{matrix} \right]$

$P_{T=450} = \left[\begin{matrix} \text{interpol} \\ \text{mättn} \text{ tryck} \end{matrix} \right] = 1.1610 \text{ MPa}$

$\times 4.25 \text{ kJ/kg}$

$H_3 = \frac{H_2 + (H_3' - H_2)}{\eta} = 430$

c) EB compressor $W_s = \Delta H_{2 \rightarrow 3}$ $W_s = 40 \text{ kJ/kg}$

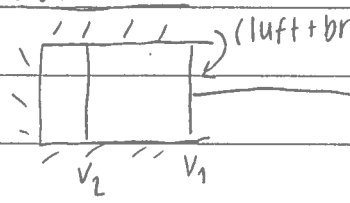
$$\text{COP} = \frac{Q_c}{W_{s,\text{net}}} = \frac{128.7}{40} \approx 3.2$$

F9. Cyklar med idealgas som arbetsmedium / tillståndsberäkningar } idealgas allmänt.

Cyklar: Otto-cykeln

Diesel-cykeln

Otto
Arbetsmediet inneslutet i en holv.

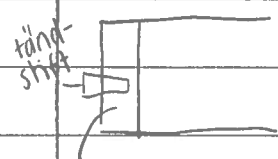


1 → 2 isentrop kompression

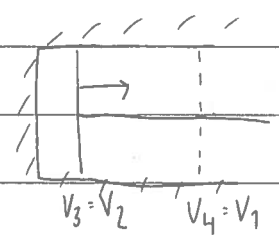
2 → 3 isohor värmning

$$V_3 = V_2$$

$$Q_H = C_v (T_3 - T_2) \quad (16)$$



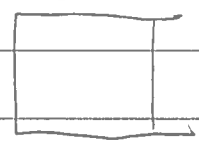
gnista → förbränning → tillför värme



3 → 4 isentrop expansion

(troligtvis högre temp än i början, avgaser)

"Air standard cycle" även här (sluter hretten, låtsas samma arbetsmedium)



termodynamisk approximation

4 → 1 isohor kylning

(luft) + avgas ut, bränsle + luft in

$$Q_C = C_v (T_1 - T_4)$$

Cykelns termiska verkningsgrad

$$\eta = \frac{\text{netto levererat arbete}}{\text{tillförd värme (vid hög temp)}} = \frac{-W_{1 \rightarrow 2} - W_{3 \rightarrow 4}}{Q_H}$$

Netto över en cykel:

$$\text{VB: } 0 = Q_H + Q_C + W_{1 \rightarrow 2} + W_{3 \rightarrow 4} \Rightarrow \eta = \frac{Q_H + Q_C}{Q_H} = 1 + \frac{Q_C}{Q_H} = 1 + \frac{C_v (T_1 - T_4)}{C_v (T_3 - T_2)}$$

$$\text{Antag } C_v \approx \text{konstant} \Rightarrow \eta = 1 + \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

E.L. 3.23 $\Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma}$ $\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma}$ gått tillbaka till samma läge

$\Delta S = 0$

$R = C_p - C_v = \gamma - 1 \Rightarrow \eta = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$

$C_v \uparrow (16) \quad C_v$

$\frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = \frac{T_3 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} - T_1}{T_3 - T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{-\gamma}} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} \frac{T_3 - T_1}{T_3 - T_1}$

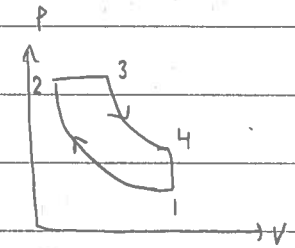
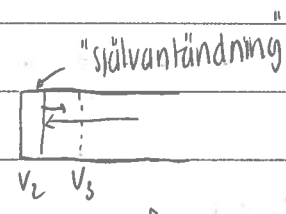
Dieselykeln

1 \rightarrow 2 isentrop kompression

2 \rightarrow 3 isobar expansion \leftarrow skiljer från otto

3 \rightarrow 4 isentrop expansion

4 \rightarrow 1 isohor kylning



TIPS

På hemsidan finns länk till enkla animationer.

Beräkningar för adiabat, isohor m.fl. (för idealgas)

kan generaliseras $P \cdot V^n = \text{konstant}$ POLYTROP (generalisering)

$n=1 \Rightarrow P \cdot V = \text{konstant} = RT \Rightarrow$ isoterm. n POLYTROPEXPONENT

$n=0 \Rightarrow P = \text{konstant} \Rightarrow$ isobar

$n \rightarrow \infty \Rightarrow V \text{ konstant} \Rightarrow$ isohor

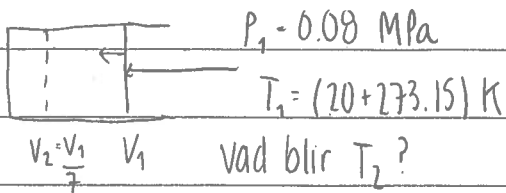
$n = \frac{C_p}{C_v} \Rightarrow S \text{ konstant} \Rightarrow$ adiabat

Sambandshvationer för polytrop tillståndsförändring

Utdelat kompletterande material (härledningar)

Data och diagram : sida med färdiga uttryck.

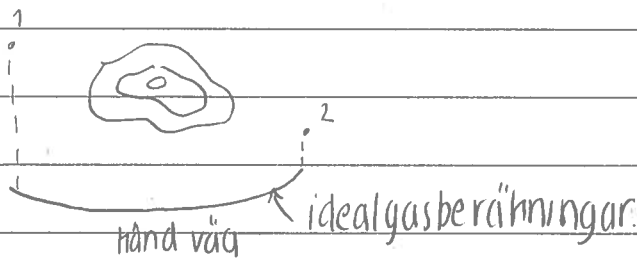
exempel 7.2



$PV = RT + a \cdot P$ (inte idealgas!)

Hur göra tillståndsberäkningar när vi inte har idealgas?

U, S, H, A, G tillståndsstorheter (förändr. oberoende av väg)
 (mellan två punkter)



Låt M vara en tillståndsstorhet, t.ex. U .

$M_2 - M_1 = (M_2 - M_2^{ig}) + (M_2^{ig} - M_1^{ig}) - (M_1 - M_1^{ig})$

Antag att det är T_1, P_1 och T_2, P_2 vi håller

klarar vi med idealgasberäkning. t.ex. $du^{ig} = c_v^{ig} dT$

MHA mycket lång härledning (ingår ej i kursen) gör det att visa att för givet T och P och för $Z = \frac{PV}{RT} = f(T, P) = f(T, 1/V)$

$$\frac{U - U^{ig}}{RT} = - \int_{P_1}^{P_2} T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P}$$
 EL. 7.14 och 7.22.

Uttryck för övriga tillståndsstorheter: se EL. 7.22-7.25

om istället T och V är givna: E.L. 7.27-7.28

om $Z = f(T, P) \Rightarrow$ EL. kap. 7.6.

c_v^{ig} , a givet.

ex 7.2
forts.)

$$\frac{PV}{RT} = 1 + aP \quad (= f(T, P))$$

reversibel, adiabatisk kompression.
 $\Rightarrow s = \text{konstant}$.

$$= 1 + a \frac{PV}{RT} = 1 + Z\alpha P \Rightarrow Z = \frac{1}{1-aP} = f(P)$$

I detta exempel är det enklare att utgå från $Z = f(P)$ samt funktion av T, V (eftersom V_1 och V_2 är hända)

För att få fram T_2 , utnyttja att $\Delta S = 0$.

$$0 = S_2 - S_1 = (S - S^{ig})_{2,T_2} + S_2^{ig} - S_1^{ig} - (S - S^{ig})_{1,T_1} \quad \text{E.L. 7.28}$$

$$(7.28) : S - S^{ig} = R \int_0^P \left[-T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P - (Z-1) \right] \frac{dP}{P} = \left[Z-1 = \frac{1}{1-aP} \quad \frac{1-aP}{1-aP} = \frac{aP}{1-aP} \right] =$$

har m. idealgas att göra där är vi i idealgas världigt lång smeltn molekylerna

$$= -R \int_0^P \frac{aP}{1-aP} \frac{dP}{P} = R \ln(1-aP)$$

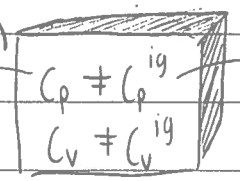
$$\text{idealgas EL. 3.23} \quad \Delta S_{ig} = C_v^{ig} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

slår samman:

$$0 = R \ln(1-aP_2) + C_v^{ig} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{1}{7} \right) - R \ln(1-aP_1)$$

hvar är P_1, P_2 .

$$P = \frac{1}{V} = \frac{P}{RT+aP} \quad \text{ent. } PV = RT+aP \quad V_2 = \frac{V_1}{7} \Rightarrow \frac{1}{7} = \frac{1}{7P_1} \Rightarrow P_2 = 7P_1$$

$$\Rightarrow T_2 = 490.8 \text{ K}$$


Om mediet idealgas.

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_v} \Rightarrow T_2 = T_1 \cdot 7^{R/C_v} = 486 \text{ K} \quad \text{alltså skillnad!}$$

R7

T.S.S.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{1}{\kappa_T} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial P}\right)_T$$

HS

1a. $dU = dQ + dW$ (slutet system)

2a. $ds = \frac{dQ}{T} \Rightarrow dQ = Tds$

1a. $dU = Tds - PdV$

$H = U + PV$

$dH = dU + PdV + VdP = Tds - PdV + PdV + VdP = Tds + VdP$

VL. $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1/\kappa_T$

hvar att visa $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$?

ent. def: $A = U - TS \quad dA = -SdT - PdV$

$dA = dU - Tds - SdT$

$dU = Tds - PdV$

Derivera A map. T $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$ derivera map V $\Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$

A map V $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T\right)_V = \left(-\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

Alltså: sambandet gäller.

För idealgas:

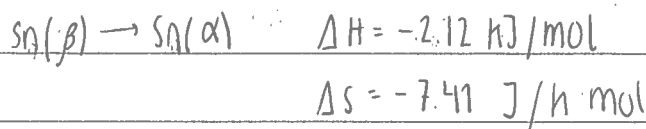
$dU = 0$ då temperaturen konstant.

$H = U + PV = U + RT \quad dH = dU + RdT = 0$

VL = 0

$T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{\kappa_T} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad P = \frac{RT}{V}$

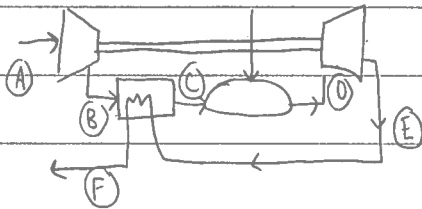
$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{R}{V} \quad \frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{RT}{V^2} \quad \Rightarrow T \frac{R}{V} = V \left(\frac{RT}{V^2}\right) ?$ OK!



vid jämvikt: $G=0$
 Spontan reaktion $\Delta G < 0$
 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 88.81$
 $\Delta G > 0 \Rightarrow$ ej spontan $\Rightarrow \text{Sn}(\beta)$ är stabil

vid jämvikt $\Delta G = 0 \quad T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = 206.1 \text{ K} = 12.9 \text{ }^\circ\text{C}$
 $W_{s, \text{net}} = -9646.7 + 6827 = -2825.7 \text{ kJ/mol}$

E.4.17



$P_A = P_E = P_F = 0.1 \text{ MPa}$
 $P_D = P_B = P_C = 0.6 \text{ MPa}$
 $T_D = 973 \text{ K}$
 $T_A = 298.15 \text{ K}$
 $T_F = 563 \text{ K}$
 $\eta_h = \eta_T = 0.85$

EB kompr, turb:

isentropisk / adiabatisk process

$C_p = 0.79 C_{p, N_2} + 0.21 C_{p, O_2} = 0.79 \cdot 8.3143 \cdot 3.5 + 0.21 \cdot 8.3143 \cdot 3.529 = 29.15$

$W_s = \Delta H$

EB brännare, vvx:

$\eta = \frac{-W_{s, \text{net}}}{Q}$

$Q = \Delta H$

$\frac{K-1}{K} \quad K = \frac{C_p}{C_v} \quad C_v = C_p - R$

Kompressor

$\Delta H' = C_p (T_B' - T_A) \quad \frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{P_A}{P_B}\right)^{R/C_p} \Rightarrow T_B' = 497 \text{ K} \quad \eta_h = \frac{\Delta H'}{\Delta H} = \frac{W_s'}{W_s} = 0.85$

$\eta_h = \frac{T_B' - T_A}{T_B - T_A} \Rightarrow T_B = 532 \text{ K}$

$W_s = \Delta H = C_p (T_B - T_A) = 6.827 \text{ kJ/mol}$

Turbin

$\Delta H = W_s = C_p (T_E - T_D) \quad \frac{T_D}{T_E} = \left(\frac{P_D}{P_E}\right)^{R/C_p} \Rightarrow T_E = T_D \left(\frac{P_E}{P_D}\right)^{R/C_p} = 973 \left(\frac{0.1}{0.6}\right)^{8.3143/29.15} \approx 583.7 \text{ K}$
 $T_E = ?$

$\eta_T = \frac{W_s}{W_s'} = \frac{\Delta H}{\Delta H'} = \frac{C_p (T_E - T_D)}{C_p (T_E' - T_D)} \Rightarrow T_E = 0.85 (583.7 - 973) + 973 \approx 642.7 \text{ K}$

$W_s = \Delta H = C_p (T_E - T_D) = 29.15 (642.7 - 973) = -9647 \text{ kJ/mol}$

EB brännare: $0 = \Delta H + Q$ $Q = \Delta H = (p(T_D - T_C) = 29.15(973 - 611.1) = 10552.3$

$T_D = 973 \text{ K}$

EB generator $0 = -\Delta H + W_s$ $W_s = \Delta H$

W_s

EB wx $n C_p (T_F - T_E) = n C_p (T_C - T_B)$

EB:
 $E \rightarrow F: Q_{EF} = \Delta H$ $B \rightarrow C: Q_{BC} = -Q_{EF}$
 $\Delta H = n C_p \Delta T_{EF}$ $Q_{BC} = n C_p \Delta T_{BC} = \Delta H$

$n C_p \Delta T_{BC} = -n C_p \Delta T_{EF}$

$T_C - T_B = -T_F + T_E \Rightarrow T_C = -T_F + T_E + T_B = 563 + 642.1 + 532 = 611 \text{ K}$

$\eta = \frac{2825.7}{10552.3} \approx 0.27$

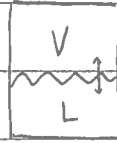
F.10 2319 Beräkning av fäsjämvikter, ffa. gas - vätska

JÄMVIKT!

- 1) För rent ämne
- 2) För s.h. ideal blandning.

Kriterium för jämvikt

$$f^L = f^V \quad (8.27)$$



f^V Hur får man tag på ett värde?

(i) Om virialekvationen "giltig" $Z = 1 + \frac{BP}{RT}$ Använd E.L. (8.23)

$$\ln \left(\frac{f}{P} \right) = \ln \varphi = \int_0^P \frac{(Z-1)}{P} dP \quad \text{fugacitetskoeff.}$$

$$= \int_0^P \frac{BP}{RT} dP = \frac{B}{RT} (P-0) = \frac{BP}{RT}$$

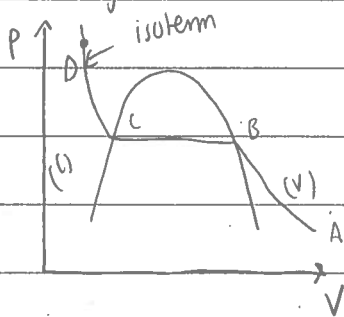
idealgas $\Rightarrow B=0 \Rightarrow \frac{f}{P} = 1 \Rightarrow f = P \Rightarrow f(\text{idealgas}) = P$

(ii) om Peng-Robinsons tillståndsekv. giltig?

(8.31) $\Rightarrow \ln \varphi = f(Z, A(P,T), B(P,T))$

om vi vet Z, P, T så kan $\ln \varphi = \ln \frac{f}{P}$ beräknas.

f^L fugacitet för vätskefasen.



vi söker f i punkten D

(i) Peng-Robinson och 8.31 funkar även här,

med $Z = Z^L (\neq Z^V)$
ta rätt rot!

$f_c = f_B = f^{sat}$ (ii) a) Beräkna $f^{sat} = f^B$ med gasfasmetod.

b) använd 8.19. (definition av f)

$$RT \ln f = \int_{f^{sat}}^P v dP \Rightarrow RT \ln f^B = \int_{P^{sat}}^P v dP \quad (8.34)$$

Antag $V \approx V^L = V^C \Rightarrow \frac{f}{f^{sat}} = \exp \left(\frac{V_L (P - P^{sat})}{RT} \right)$ (*) kallas "Poynting correction"

vid normala temp. (dvs. rumstemp) så är (*) ≈ 1

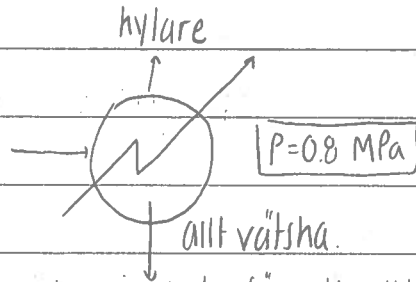
för fast fas (s) $f^s = \exp\left(\frac{V_s(P - P_{sat})}{RT}\right)$

ex) EL 9.1



gasström

propan 23%
isobutan 67%
n-butan 10%



destillation Till vilken temperatur måste vi kyla för att alltska bli vätska?

Kokpunkter 0.8 MPa $\left\{ \begin{array}{l} 291.4 \text{ K} \\ 389.6 \text{ K} \leftarrow \text{måste vi kyla till ca } 291 \text{ K?} \\ 342.6 \text{ K} \end{array} \right.$

Ideal blandning

$$y_i = x_i \cdot \frac{P_i^{sat}}{P}$$

1) Gissa T. (mellan 291 och 342) $\text{hvar } \sum y_i = 1$

| T=310 K | P_{sat} | y_i | T=320 K | $\rightarrow 318 \text{ K}$ |
|----------|-----------|-------------|---------|-----------------------------|
| Propan | 1.27 | 0.36 | 1.60 | 0.46 |
| Isobutan | 0.49 | 0.41 | 0.63 | 0.53 |
| n-butan | 0.35 | 0.04 | 0.46 | 0.66 |
| | | $\sum 0.82$ | 1.05 | 0.998 |

för lågt \Rightarrow gissar högre temp

Det vi gjorde var en bubbelpunktsberäkning. vi kände x och P, beräknade y och T.

Om istället kände T och x, sökt P och y

$$\sum y_i = 1 = \sum x_i \cdot \frac{P_i^{sat}}{P} \Rightarrow P = \sum x_i \cdot P_i^{sat}$$

$$\text{Om } y_i \text{ och T kända: } \sum x_i = 1 = \sum \frac{y_i}{\frac{P_i^{sat}}{P}} \Rightarrow P = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{P_i^{sat}}}$$

$$\Delta G_{mix}^{is} = \frac{\Delta H^{is}}{RT} - \frac{\Delta S_{mix}^{is}}{R} = \sum x_i \ln(x_i)$$

$$\Delta G_{mix} = G - \sum x_i G_i$$

$$\sum (G_i) x_i$$

$\mu_i =$ kemisk potential.

$$\Delta G_{mix} = \frac{1}{RT} \sum_i x_i (\mu_i - G_i) \quad (9.12), (9.14)$$

$$= - \frac{1}{RT} \sum_i x_i \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i}$$

fugacitet för ämnet i blandningen.
 fugacitet för rent ämne

\Rightarrow för ideal blandning

$$\hat{f}_i = x_i f_{i,s} \quad \text{Lewis-Randalls regel} \quad (9.44)$$

Vad har vi för nytta av detta samband?

Jämvikt blandning

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad \text{för alla } i!$$

För ideal blandning $\Rightarrow v_i f_i^v = x_i f_i^l$

$\varphi_i^v P$ $\varphi_i^{sat} P^{sat}$ Poynting ≈ 1

$$k_i = \frac{v_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^{sat} P^{sat}}{\varphi_i^v P}$$

För låga tryck (≈ 1 MPa) är $\varphi_i^{sat} \approx \varphi_i^v$

$$\Rightarrow k_i \text{ (ideal blandning, låga tryck)} \approx \frac{P^{sat}}{P}$$

$$v_i P = x_i P_i^{sat} \quad \text{behövs i tidigare exemplet.}$$

RÖ 8
7.12.

$t=0$ 5MPa
300K

hela systemet \Rightarrow inget massflöde

$t = t_{\text{jämnat}}$

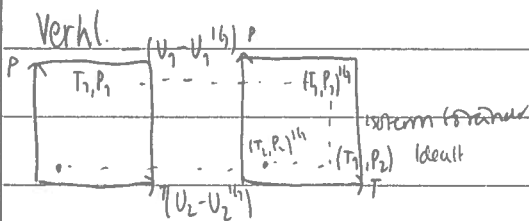
Hela tanken = systemet

EB: $\Delta U = H^{\text{in}} \dot{m} - H^{\text{ut}} \dot{m} + \dot{Q} + \dot{W}_{\text{EC}} + \dot{W}_s = 0$

Entropibalans: $\frac{dS}{dt} = \sum_{\text{in}} s^{\text{in}} \dot{m} - \sum_{\text{ut}} s^{\text{ut}} \dot{m} + \sum \frac{\dot{Q}_-}{T} + \dot{S}_{\text{gen}}$

$\Delta S = \dot{S}_{\text{gen}}$ ($S_{\text{gen}} ?$)

b) fig 7.2. s. 231.



$\Delta U = U_2 - U_1 = (U_2 - U_2^h) + (U_2^h - U_1^h) - (U_1 - U_1^h)$

(7.20) $\frac{H - H^h}{RT} = \frac{U - U^h}{RT} + Z + 1$ ($H \equiv U + PV$)

Avvikelserfunktion - tryckberoende $\frac{H - H^h}{RT} = - \int_0^P T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P}$

$\Rightarrow \frac{U_2 - U_2^h}{RT} = - \int_0^P T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} - Z + 1$

$\frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(1 + (b-a) \frac{P}{T RT} \right) = - \frac{bP}{RT^2} + \frac{2aP}{RT^3}$

$\Rightarrow U - U^h = - \frac{aP}{T} \quad T_2, P_2 ?$

$U_2^h - U_1^h = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = [C_p - C_v + R] = \left[41.84T + \frac{0.084T^2}{2} - RT \right]_{T_1}^{T_2}$

$\Delta U = - \frac{aP_2}{T_2} + \Delta U^h - \left(- \frac{aP_1}{T_1} \right) = 0 \Rightarrow P_2 = 1.05T_2^3 + 839T_2^2 - 329274.5T_2 \quad (1)$

$v_1 = 2v_2$ (se bild)

$$\frac{PV}{RT} = 1 + (b-a) \frac{P}{RT} \Rightarrow V = \frac{RT}{P} + \frac{(b-a)}{T}$$

$$\frac{RT_2 + b - a}{P_2} = 2 \left(\frac{RT_1 + b - a}{P_1} \right) \quad P_2 = \dots$$

Tillsammans med (1) $\Rightarrow T_2 = 295 \text{ K}$

$$P_2 = 2.8 \text{ MPa}$$

F.11 28/9

Jämviktsberäkningar för blandning (forts.) gasblandn. \rightarrow Φ \rightarrow allt vätske
hyllning $T?$

EL 9.16 $\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^L$ gäller alltid

Approx: ideal blandning

EL 9.44 $\hat{f}_i^v = x_i f_i$ $\Rightarrow y_i (f_i^v) = x_i (f_i^L) \varphi_i^{sat} P_i^{sat}$ Poynting
 $P_i^v = P$

Låga tryck, normal temp. $\Rightarrow y_i P = x_i P_i^{sat}$ — Raults lag
 $\left\{ \begin{array}{l} \sum y_i = 1 \\ \sum x_i = 1 \end{array} \right.$

jämviktsvillkor
gas och vätska i jämvikt

exemplet: "Bubbelpunktsberäkning"

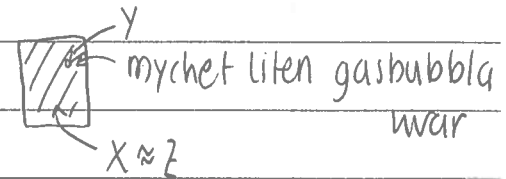
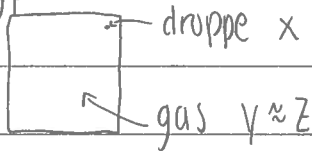
Gas: sammansättning Z

! sammansättning Z

gas \rightarrow Φ \rightarrow vätska
 $y=Z$ "allt precis på vägen"
 $x=Z$ (om inget försvinner)

vätska

Daggpunkt



Fuktig luft - ett tekniskt viktigt exempel på ideal blandning. I utdelat material
Fuktig luft \approx blandning av "torr luft" och vattenånga.

\approx idealgas

$M = 29.10 \cdot 10^{-3}$ kg/mol $C_p = 1005$ J/kgK

Raults lag en bra approx.

$y_i P = x_i P_i^{sat}$ Låt vatten vara komponent 1

kan den användas för idealgas? Nej, går inte, ty " P_2^{sat} " finns ej.

(saknar vätskefas.)

men lösligheten av luft

för temperaturer $>$ kritisk temp.

i vatten är mycket låg $\Rightarrow x_2 \approx 0 \Rightarrow x_1 \approx 1$

Smol torr luft/s

vattenånga börjar kondensera.

0.12 mol
vattenånga/s

$P = 100 \text{ hPa}$

$T = 30^\circ \text{C}$

$H_1 = 2556.4 \text{ kJ/kg}$



$T? \dot{Q}_{\text{hyl}}?$

$$y_1 P = x_1 P_1^{\text{sat}}$$

$$y_1 = \frac{0.12}{0.12 + 5} = 0.0234$$

$\Rightarrow P_1^{\text{sat}} = 2.34 \text{ hPa}$. $T?$ Ur tabell för vatten/vattenånga $t = 20^\circ \text{C}$

$\dot{Q}?$ EB över hylaren.

$$0 = \dot{m} H_{\text{in}} - \dot{m} H_{\text{ut}} + \dot{Q} \Rightarrow \dot{Q} = \dot{m} \Delta H$$

ideal blandn \Rightarrow För ideal blandning (inget blandningsvärme, se EL 9.34)

entalpi, entropi $\Rightarrow \dot{m} \Delta H = \sum_i \dot{m}_i \Delta H_i$

ör resp. komponent.

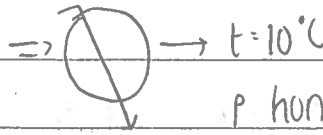
För luft (idealgas) $\dot{m}_2 \Delta H = \dot{m}_2 C_p \Delta T = 0.145 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot 1005 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}} \cdot (-10 \text{ K}) = -1423 \text{ W}$

vatten: H_1^{in} var given

H_2^{ut} tas ur tabell för mättad ånga vid 20°C . $\Rightarrow \dot{m}_1 \Delta H_1 = -41.04 \text{ W} \Rightarrow$

$\dot{Q} = -1464 \text{ W}$

b) 20°C
duggpunkt



P konstant Hur mycket vattenånga kondenserar? Vilken hyleffekt?

$P_1^{\text{sat}}(10^\circ \text{C}) = 0.001228 \text{ MPa}$

$\xrightarrow{H_2O}$ Raoult's lag $\Rightarrow y_1 = \frac{1 \cdot 1.228 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}} = 0.01228$

$y_1 = \frac{\dot{n}_1^{\text{gas}}}{\dot{n}_1^{\text{gas}} + \dot{n}_2} \Rightarrow (\dot{n}_2 \text{ samma som från bönan}) \Rightarrow$

$\dot{n}_1^{\text{gas}} = \frac{0.01228 \cdot 5.00 \text{ mol/s}}{1 - 0.01228} = 0.0622 \text{ mol/s}$

gas hela tiden

Från början $n_1^{gas} = 0.12 \text{ mol/s} \Rightarrow \text{hondenserat} = 0.12 - 0.0622 \text{ mol/s} = 0.0578$
 $\approx 1.04 \text{ g/s}$

Kyleffekt?

Entalpi inlopp har vi från a)

Entalpi ut? $H_1^{ut} = q H_{ut}^v + (1-q) H_{ut}^l$ $q = \frac{0.0622}{0.12}$
tabell tabell vatteninga ut vatteninga + vatten ut

$\Rightarrow q = 0.518 \Rightarrow H_1^{ut} = \dots = 1325.2 \text{ kJ/kg}$

$\Rightarrow \dot{m}_1 \Delta H_1 = 0.00216 (1325.20 - 2537.4) \cdot 1000$

Högre tryck? Blandning ej ideal? fugacitetshoeff. rena ämnen - t.ex mha
 ideal: högre tryck $K_i = y_i = \frac{(p_i^{sat}) \cdot P_i^{sat}}{(p_i^L) \cdot P}$ Poynting tillståndsekvation.

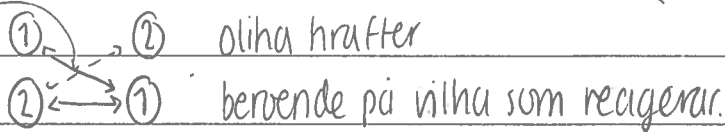
Men om blandningen inte ideal?

$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V$

↑ använd tillståndsekvation + blandningsregler

Funhar bra för högre tryck och "lagom" oidealitet, men särskilda metoder krävs för stark oidealitet (gäller i första hand vätskefas)

Kändas från rena ämnen



Böjan av kap 70. i EL.

Hur använda virialekvationen för en blandning?

$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}$ $B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} = y_1^2 B_{11} + 2 y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}$

↑ som för rent ämne.

Hur kunna uppsatta B_{12} ?

För rena ämnen finns EL. 6.6-6.10 för att kunna uppsatta B om man inte hade annan info.

(6.7) $B(T) = (B_0 + \omega B_1) \frac{RT_c}{P_c}$ (ex. $B_0 = K_1 - \frac{K_2}{T_r^{1.6}}$)

Kan vi använda detta för β_{12} ? P_c, T_c, ω för blandning?

Ja, om vi kan få fram ω, T_c, P_c .

$$T_{c12} = \sqrt{T_{c1} \cdot T_{c2} (1 - k'_{12})}$$

Binär interaktionsparameter.

Antag $k'_{12} \approx 0$ om ingen annan info finns.

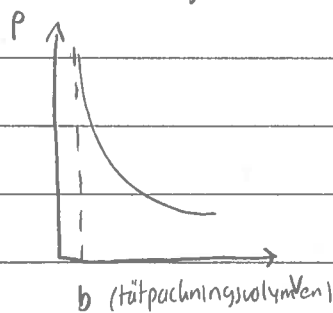
$$\omega_{12} = \frac{1}{2} (\omega_1 + \omega_2)$$

$$V_{c12} = \left(\frac{V_{c11}^{1/3} + V_{c22}^{1/3}}{2} \right)^3 \Rightarrow P_{c12}, \text{ ty } Z_{c12} = \frac{1}{2} (Z_{c1} + Z_{c2})$$

$$P_{c12} = \frac{Z_{c12} R T_{c12}}{V_{c12}}$$

Hur gör man med Peng-Robinson?

$a?$, $b?$



b = "tätpackningsvolymen"

$b = \sum x_i b_i$ (viktat med molfraktionen)

a = "attraktionskraft mellan molekyler"

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$$

a_{11}, a_{22} osv är de rena ämnenas a .

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k'_{ij}) \neq k'_{ij} \text{ i virialekvationen.}$$

interaktionsparameter.

Har vi ingen ytterligare info: gissa ≈ 0 .

F.12 30/9-10

G minskar vid spontan process.

$$H_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, f_i} \quad \text{hemisk potential.}$$

$$G = \sum_i n_i \bar{G}_i$$

H för en ideal gas

$$H = G \quad (\text{rent ämne})$$

$$dG = -SdT + v dP = v dP \quad \text{för konstant } T.$$

$$\text{ideal gas: } v = \frac{RT}{P} \Rightarrow dG = \frac{RT}{P} dP$$

$$\int_{G(P^0)}^{G(P)} dG = RT \int_{P^0}^P d \ln P \Rightarrow \underbrace{G(P)}_H - \underbrace{G(P^0)}_H = RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right)$$

$$H = H^0 + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right)$$

hänner ej av "grannmolekyler"

$$H_i = H_i^0 + RT \ln \left(\frac{P_i}{P_i^0} \right) \quad (\text{blandning av ideala gaser})$$

$$P = \sum_i P_i \quad P_i = y_i P, \quad y_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i}{n}$$

$$H_i = H_i^0 + RT \ln \left(\frac{y_i P}{P^0} \right) \quad (16)$$

$\Delta_{\text{mix}} G$ vid blandning av gaser

$$\text{ex) } \boxed{n_A, T, P} \quad \boxed{n_B, T, P} \rightarrow \boxed{T, P = P_A + P_B}$$

$$G = \sum_i n_i \bar{G}_i = \sum_i n_i H_i$$

rent ämne.

$$y_i = \frac{n_i}{n}$$

$$\Delta_{\text{mix}} G = \sum_i n_i H_i - \sum_i n_i H_i^0$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{G innan blandn.}}$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G &= \sum_i n_i \left(H_i^0 + RT \ln \left(\frac{y_i P}{P^0} \right) \right) - \sum_i n_i \left(H_i^0 + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \right) = \\ &= RT \sum_i n_i \left(\ln y_i + \ln \frac{P}{P^0} - \ln \frac{P}{P^0} \right) = RT \sum_i n_i \ln y_i = nRT \sum y_i \ln y_i \end{aligned}$$

$$\Delta_{\text{mix}} G = RT \sum_i v_i \ln v_i$$

μ_i för flytande blandning

Binär blandning av A, B.



Jämvikt : $H_A(l) = H_A(g)$

$$P^* = P^{\text{sat.}}$$

$$H_A^* = H_A^{\circ} + RT \ln \left(\frac{P_A^*}{P^{\circ}} \right) \quad (76) \text{ i smf. 3.}$$

Blandning: $H_A(l) = H_A(g)$

$$H_A = H_A^{\circ} + RT \ln \left(\frac{P_A}{P^{\circ}} \right) \quad (77) \text{ i smf. 3}$$

$$(77) - (76) : H_A = H_A^* + RT \ln \frac{P_A}{P_A^*} \quad \mu \text{ för ren flytande A.}$$

i vätskeblandningen.

Hur beror P_i av X_i ?

Från experiment:

i) Raoult's lag : $P_A = X_A P_A^*$

(blandningar av liknande molekyler)

ii) Henrys lag : $P_B = X_B h_B$

(B löst i A)

löst ämne.

lösmedel

h_B tangenten till experimentella data vid låga molfraktioner av B.

Ideal vätskeblandning

Raoult's lag gäller, dvs. $\frac{P_A}{P_A^*} = X_A$

$$H_A = H_A^* + RT \ln X_A \quad (\text{DEF})$$

$\Delta_{\text{mix}} G$, $\Delta_{\text{mix}} S$, $\Delta_{\text{mix}} H$ som för ideal gasblandning.

$$\mu_{JT} = \text{Joule-Thomson koeff.} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

Ideal utspädd lösning

Lösta ämnet följer Henrys lag.

Forts ideal gasblandning

$$\Delta_{\text{mix}} G = RT \sum_i y_i \ln y_i$$

$$\Delta_{\text{mix}} S - dG = -SdT + VdP \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_i y_i \ln y_i$$

$$\Delta_{\text{mix}} H : \text{DEF } G = H - TS \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{konstant } T)$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{mix}} H = \Delta_{\text{mix}} G + T\Delta_{\text{mix}} S = RT \sum_i y_i \ln y_i + T(-R \sum_i y_i \ln y_i) = 0$$

pga ingen växelverkan i ideala gaser.

$\Delta_{\text{mix}} H$ ideal vätskeblandn. - måste ske växelverkan, annars ej vätska.

Icke-ideala gaser

fugacitet för komponent i blandningen.

$$P_i \rightarrow \hat{f}_i \quad H_i = H_i^\ominus + RT \ln \hat{f}_i$$

Icke-ideala system

$$H_i = H_i^\ominus + RT \ln a_i$$

$$\text{aktivitet: } a_i \equiv \exp \left[\frac{H_i - H_i^\ominus}{RT} \right]$$

H_i^\ominus : H_i för det valda standardtillståndet

smf. 3 s.17.

Binära flytande blandningar (A,B)

[] standardtillstånd (A,B): Rent ämne (T,P)

$$H_A = H_A^\ominus + RT \ln \left(\frac{P_A}{P_A^\ominus} \right)$$

$$a_A = \frac{P_A}{P_A^\ominus} = \gamma_A X_A$$

\hat{a}_A aktivitetstankar $X_A \rightarrow 1 \Rightarrow \gamma_A \rightarrow 1$

γ mäter avvikelser från Raoult's lag!

II.) Standardtillstånd lösningsmedel (A): Rent ämne vid (T, P)

Löst ämne (B): Rent ämne (T, P) som följer Henrys lag.

(hypotetiskt standardtillstånd)

$$X_B \rightarrow 0 \Rightarrow P_B \rightarrow X_B h_B \quad P_B = h_B \gamma_B X_B = h_B a_B$$

$$H_B = H_B^* + RT \ln \left(\frac{P_B}{P_B^*} \right) = H_B^* + RT \ln \frac{h_B}{P_B^*} + RT \ln a_B$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{H_B^0}$

$$a_B = \frac{P_B}{h_B} = \gamma_B X_B$$

Studera exemplet smf. 3 (s. 15-17)

Raoult's lag som referens

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^*} = \gamma_i X_i$$

Henry's lag som referens.

$$a_i = \frac{P_i}{h_i} = \gamma_i X_i$$

Bindra bland. av isopropylalkohol (A), bensen (B) vid 25°C

| | | | | | |
|--------------|------|-------|-------|-------|-----|
| x_A | 0.0 | 0.146 | 0.521 | 0.836 | 1.0 |
| P_A / torr | 0.0 | 22.4 | 30.5 | 39.5 | 44 |
| P / torr | 97.4 | 109.6 | 105.8 | 84 | 44 |

a) Beräkna a_i och γ_i baserade på Raoult's lag vid $x_A = 0.521$ samt

P_{tot} för motsvarande ideala blandning

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^*} = \gamma_i X_i, \quad \gamma_i = \frac{a_i}{X_i} = \frac{P_i}{X_i P_i^*}$$

$P_A^* = 44$ torr ($x_A = 1$) Partialtryck för rent ämne

$P_B^* = 97.4$ torr

$a_i = 1$ för idealt system.

$$x_A = 0.521 \quad p_A = 30.5 \text{ torr} \quad p = p_A + p_B \Rightarrow p_B = p - p_A, \quad p = 105.8$$

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} \approx 0.693 \quad \gamma_A = \frac{a_A}{x_A} \approx 1.33$$

$$a_B = \frac{p_B}{p_B^*} \approx 0.798 \quad \gamma_B = \frac{a_B}{x_B} \approx 1.67 \quad (x_A + x_B = 1)$$

$$p_A^{15} = x_A p_A^* = (\text{Raoult's lag}) = 22.9 \text{ torr}$$

$$p_B^{15} = x_B p_B^* = (1 - x_A) p_B^* = 45.2 \text{ torr}$$

$$p^{15} = p_A^{15} + p_B^{15} = 68.1 \text{ torr}$$

b) Beräkna $\Delta_{\text{mix}} G$ vid blandn. av 0.521 mol isopropylalkohol och 0.479 mol bensen.

$$\Delta_{\text{mix}} G = \sum n_i \mu_i - \sum n_i \mu_i^* = n_A \mu_A + n_B \mu_B - n_A \mu_A^* - n_B \mu_B^*$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i, \quad a_i = \gamma_i x_i$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{mix}} G = n_A RT \ln \gamma_A x_A + n_B RT \ln \gamma_B x_B, \quad x_i = \frac{n_i}{n}, \quad n = n_A + n_B$$

$$= nRT (x_A \ln \gamma_A x_A + x_B \ln \gamma_B x_B)$$

$$\Delta_{\text{mix}} G = RT (x_A \ln \gamma_A x_A + x_B \ln \gamma_B x_B)$$

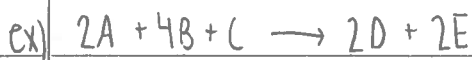
$$\Delta_{\text{mix}} G \approx -742 \text{ Joul/mol} \quad (\gamma_i = 1)$$

$$G^E = \Delta_{\text{mix}} G - \Delta_{\text{mix}} G^{15} \approx 974 \text{ J mol}^{-1} \quad (\text{EL. 11.5})$$

Gibbs-Duhems ekvation härledn. smf. 4 s. 1

$$\sum_j n_j d\mu_j = 0 \quad \text{vid konstant } T, P.$$

Reaktioner



$$0 = -2A - 4B - C + 2D + 2E \quad (\text{uppfattar som ekvation})$$

$$0 = \sum_j \nu_j J \quad \text{eq (9) smf. 4} \quad \text{Reaktionsomsättning}$$

$$(\text{eq (10) smf 4.})$$

$$\nu_j = \{-2, -4, -1, 2, 2\}$$

$$\xi = \frac{n_j(t) - n_j(0)}{\nu_j}$$

$$J = \{A, B, C, D, E\}$$

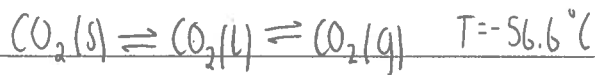
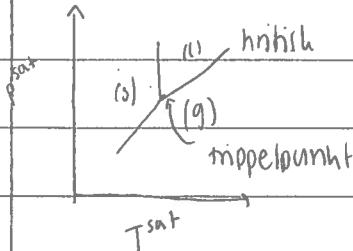
$$\text{ex) } A \rightarrow 2B \quad \xi = \frac{n_A(t) - n_A(0)}{-1} = \frac{n_B(t) - n_B(0)}{2}$$

$$t=0 \quad n_A = 2 \text{ mol} \quad n_B = 0$$

$$t \quad n_A = 1 \text{ mol} \quad n_B = 2 \text{ mol}$$

$$\xi = \frac{1-2}{-1} = 1 = \frac{2-0}{2} = 1 \text{ mol (reaktionsomsättning)}$$

R 10



$$a) \quad \ln P_{\text{ss}} = 22.8371 - \frac{3155.6}{T} \quad T \in [-70, -56.60]$$

$^\circ\text{C}$

$$\ln P_{\text{tr}} = 17.5876 - \frac{2018.8}{T} \quad T \in [-56.60, -40]$$

$$T_{\text{tr}} = -56.60^\circ\text{C} = 216.55 \text{ K}$$

$$\text{Trippelpunkten: } V_s = 29.11 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$V_l = 37.36 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$V_g = 3178.4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Vid fusövergång eq (8.6)

$$\Delta H_{\text{sub}} = T(V_g - V_s) \frac{dP_s^{\text{sat}}}{dT}$$

$$\frac{dP_s^{\text{sat}}}{dT} = \frac{3155.6}{T^2} \exp\left(\frac{22.8371 - 3155.6}{T}\right)$$

$$\Delta H_{\text{sub}} = \frac{3155.6}{T} (V_g - V_s) P_s = 178.3 \frac{\text{torr m}^3}{\text{mol}} = \left[\begin{array}{l} \text{Pa} = \text{Nm} \\ \text{Pa} = \text{N/m}^2 \end{array} \begin{array}{l} : 1 \text{ Pa} = \\ : 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ torr} \end{array} \right] = 23.77 \text{ kJ/mol}$$

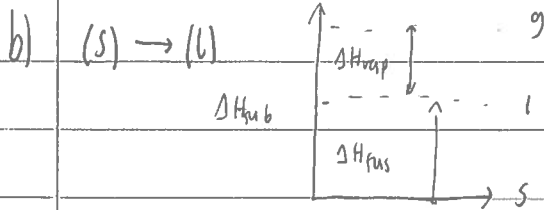
pss.

$$\Delta H_{\text{vap}} = T(V_g - V_l) \frac{2018.8}{T^2} P_l = 15.17 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{vap}}^i = T(V_g - V_l) \frac{2018.8}{T^2} \cdot P_l = 2018.8 \cdot R = 16.79 \text{ kJ/mol}$$

$$\frac{\Delta H_{\text{vap}}^i - \Delta H_{\text{vap}}}{\Delta H_{\text{vap}}} = 10.7\%$$

$$\Delta H_{\text{vap}}$$



$$\Delta H_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{sub}} - \Delta H_{\text{vap}} = 8.6 \text{ kJ/mol}$$

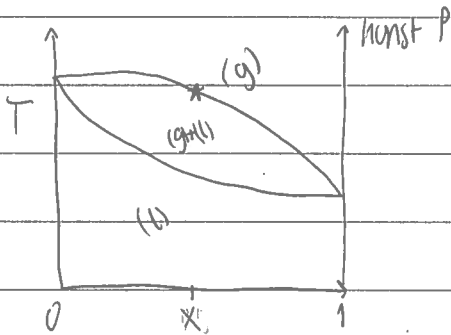
c) $P = 1000 \text{ atm} = 1.013 \cdot 10^8 \text{ Pa}$

$$\Delta H_{\text{fus}} = T(V_l - V_s) \frac{dP_{\text{sat}}}{dT} \quad P_{\text{tr},s} = \left[T_{\text{tr}} = 216.55 \text{ K} \right] = \exp\left(\frac{22.8371 - 3155.6}{216.55} \right) = 518035 \text{ Pa}$$

$$dP = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{(V_l - V_s)} \cdot \frac{1}{T} dT \quad \Delta P = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{(V_l - V_s)} \ln \frac{T_2}{T_{\text{tr}}}$$

$$T_2 = 238.8 \text{ K} = -34.3^\circ \text{C}$$

9.4.



Daggpunkt - gasen börjar bilda droppar.

50 mol% n-pentan

50 mol% n-butan

$$y_p = 0.5$$

$$y_b = 0.5$$

Tab. 9.2 s.302.

Daggpunkt $\sum x_i = \sum \frac{y_i}{K_i} = 1 = 0.5 \frac{1}{K_p} + 0.5 \frac{1}{K_b} = (1)$

$$K_i = \text{eq 9.49} = \frac{y_i}{x_i} \quad y_i P = x_i P_i^{\text{sat}} \Rightarrow K_i = \frac{P_i^{\text{sat}}}{P} = \left[\begin{array}{l} \text{eq 9.50} \\ (6.17) \\ T_r > 0.5 \\ \text{(ganska} \\ \text{nära kritisk} \\ \text{temp)} \end{array} \right] = \frac{P_{\text{ci}} \cdot 10^{\frac{7}{3} \left(\frac{1+\omega}{1} \right) \left(1 - \frac{1}{T_r} \right)}}{P}$$

$P = 14 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ur botten pärmens insida

| | T_c [K] | P_c [MPa] | ω |
|---------|-----------|-------------|----------|
| n-pent. | 469.7 | 3.369 | 0.249 |
| n-but | 425. | 3.797 | 0.193 |

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

... sätt upp K_i och sedan i (1) $\Rightarrow T_{\text{dp}} = 397 \text{ K}$ $T_r > 0.5$ uppfyllt

Sammansättningen av x_p, x_b i första droppen: $x_p = 1 - x_b$

$$K_p = \dots 0.7042 \quad K_p = \frac{y_p}{x_p} \Rightarrow x_p \approx 0.71 \quad x_b \approx 0.29$$

$$x_p \quad (y_p \approx 0.5)$$

LAB!

4110

Lab - jämvikt mellan ånga och vätska hos binära vätskeblandningar
molbråk - relativa mängden av ett ämne i en blandning avseende på mol
 x i vätskefas, y i gasfas.

idealt inga azeotroper (x_i, y_i) möts ej i punkt.

Blandningen i ånga samma som i vätska. (destillera kommer dit - kom ej
fortsätta destillera, ty
ångar av samma som i vätska,

stabiliserad (max)

destabiliserad (min) blandning (azeotrop)

ideal gas - ingen växelverkan molekyler

ideal blandning - växelverkan, men samma mellan alla molekyler

A-A, A-B, B-B samma.

molekylerna märker ej blandats.

Ämnens egenskaper oberoende av förh. A, B.

stab. blandning - växelverkan mellan olika molekyler starkare än i
renare vätskor. Gillar blandas \Rightarrow svårare förångas, hellre i blanda
kohpunktten höjs.

destabiliserad - svårare nr. motsats.

ideal blandning - ingen azeotrop
kohpunktten hela tiden mitt emellan ^{son} för ingående komponenter

Raoult's lag

för ideala blandn. el. mkt konc. lös.

$$P_A = x_A P_A^* \leftarrow \text{mättnadsstr. tent A.}$$

\uparrow partialtryck molbr

en bland som följer Raoult's lag är ideal.

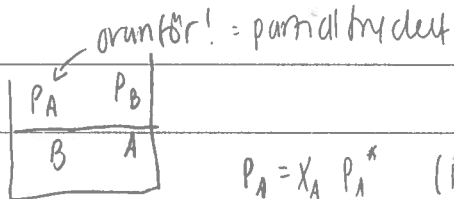
icke-ideal bl

stab \Rightarrow starkt nr \Rightarrow mer svårflyktig \Rightarrow lägre ångtryck \Rightarrow
negativ avvikelse

destabiliserad - kraft om.

partialtryden högre ty lättflyktigare i blandningen.

Då molbråk $\rightarrow 1$ är man närmare Raoult's lag.



endast

$$P_A = X_A P_A^* \quad (\text{ideal blandn.})$$

$$P_B = X_B P_B^*$$

halvt för varje kran (ång, vätska) motsv. molbråk i ång och vätska

aktivitet

enl. Raoult's lag $P_A = X_A P_A^*$ dvs $X_A = \frac{P_A}{P_A^*}$

Om Raoult's ej gäller sätter man P_A

$$\frac{P_A}{P_A^*} = a_A \quad (\text{om } a_A = 1 \text{ gäller Raoult's lag})$$

a_A ej konstant - beror på konc.

Da ett ämne konc. $x_A \rightarrow 1$ följer det R.

$a_A = X_A \cdot \gamma_A$ aktivitetsfaktor. för A vid halten X_A .

$$a_A \rightarrow X_A$$

ämne

$$x_A \rightarrow 1$$

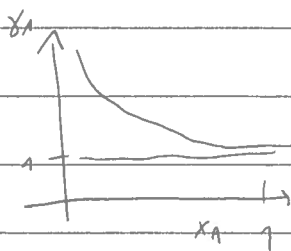
da/uppför sig idealt och/ell. $x_A \rightarrow 1$

följer Raoult's lag - vanligast växelverkan mellan molekyler mellan

rena ämnen

A-A vanligare än

A-B



$$P_A = a_A = \gamma_A \cdot X_A$$

$$\frac{P_A}{P_A^*}$$

← vid antagande av IG.

Samverkar i vätska, men "ej" i gasfas.

$$\gamma_A = \frac{P_A}{X_A P_A^*} = \left[\frac{P_A = Y_A P_{tot}}{X_A P_A^*} \right] = \frac{Y_A \cdot P_{tot}}{X_A \cdot P_A^*}$$

← molbr. A i gasfas

$$\gamma_A = \frac{Y_A \cdot P_{tot}}{X_A \cdot P_A^*}$$

← totaltryck
← ångtryck rent A

molbr. för A i vätska

behöver ångtrycket för rent A.

P_A^* fås ur Clausius-Clapeyron

Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

exakt tryckets temp. beroende vid jämvikt för alla fasövergångar.

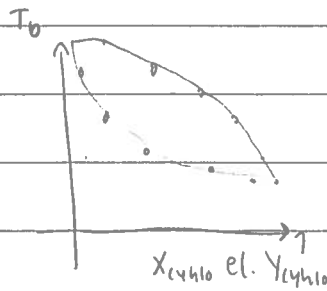
Clausius-Clapeyron

gäller då en av faserna är ånga + förlängning / sublimering.

integrerar $\Rightarrow \ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + C$

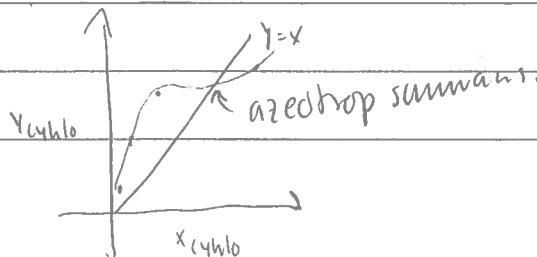
C kan beräknas genom kända värden på tryck och temp.

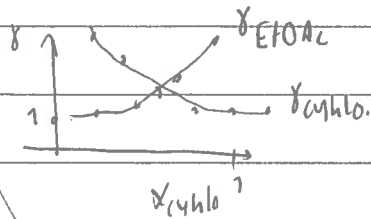
kohpunktshuva



azeotrop sammans

$$Y = X$$





måta brytningsindex, n . jämför brytningsindex m. kurva.
 \Rightarrow molbräken.

1. temp, brytn. index

2. Bl gör om till molbråk cyklo: x resp y . mha kalibreringskurva.

3. Plotta kohpnt mot summan s . \Rightarrow kohp. diagram.

4 Plotta molbråk cyklo i gasfas mot vätskefas

5. C-C. För att bestämma mättnadstryck för cyklo OCH etyl.
 för varje kohpunkt.

6. Beräkna aktivitetsfunktionerna ur mättnadstrycken

7. Plotta aktivitetsfunktionerna för resp ämne mot molbråk cyklohexanen.

$$\ln P = \frac{-\Delta H^{vap}}{TR} + C$$

$$\ln(10/100) = \frac{-29.97 \cdot 10^3}{349.7 \cdot 8.3143} + C \Rightarrow C \approx 17.5315 \quad C_6H_{12}$$

$$\ln(10/100) + \frac{31.94 \cdot 10^3}{349.7 \cdot 8.3143} = C =$$

C_6H_{12}

$C_4H_8O_2$

$$\ln P = 27.717 - \frac{29.97 \cdot 10^3}{347.15 \cdot 8.3143}$$

$$\ln P = 22.509 - \frac{37.94 \cdot 10^3}{T \cdot 8.3143}$$

$$\delta_A = \frac{y_A \cdot P_{tot}}{x_A \cdot P_A^*} =$$

ängtyck rent ämne den temperaturen

F.13 5/10

Aktivitetshattmodeller EL 11.1-11.3

rena ämnens ångtryck P_i^{sat} behövs ofta som del av dagg-/bubbelpunktsberäkningar.

källor för P_i^{sat}

- vatten och R134a → tabell i boken.
- Appendix E4 - Antoinekonstanter (ev. för ångtryck)
- (Internet: t.ex. www.nist.gov "chemistry webbook")
- ev. 8.11 i EL. behöver T_c, P_c, ω se på ämnens insida.
- Mätdata blandningar ($x=1$ el. $x=0$)

ideal blandning \longleftrightarrow beräkning mha blandningsregler.

Behöver bara rena ämnesdata. rena ämnesdata + interaktionshatt k_{ij}
(standardantagande $h_{ij}=0$)

Är $k_{ij}=0$ samma som ideal blandning?

ex 10.1) 60% av (1), 40% av (2)

B beräknad med blandningsregler $\Rightarrow V^{mix} = 12405 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Ren (1) $\Rightarrow V_1 = 12041 \text{ cm}^3/\text{mol}$ Ren (2) $\Rightarrow V_2 = 12773 \text{ cm}^3/\text{mol}$

$$V^{is} = 0.6V_1 + 0.4V_2 = 12334 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$V^E = V^{mix} - V^{is} = 71 \text{ cm}^3/\text{mol} \Rightarrow k_{ij} \neq 0 \neq \text{ideal blandning.}$$

Idé: Låt oss modellera avvikelser från ideal blandning.

Kalla avvikelserna för EXCESS (E)

$$G^E = G - G^{is} \quad (11.3) =$$

$$= \underbrace{(G - \sum x_i G_i)}_{\Delta G_{mix}^{mix}} - \underbrace{(G^{is} - \sum x_i G_i)}_{\Delta G_{mix}^{is}}$$

blandn. energi

$$\Delta G_{mix}^{is} = RT \sum x_i \ln x_i \quad (9.41)$$

Vi har också att $G = \sum x_i \bar{G}_i = \sum x_i H_i$

partiell molär storhet

$$\Rightarrow \Delta G_{mix} = \sum x_i (H_i - G_i) = (9.43) = RT \sum x_i \ln \hat{f}_i$$

kan detta användas för att modellera aktivitetstaktorer?

Aktivitetskoefficient: $\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}$ här och i boken rent ämne vid samma T och P.

$$\Rightarrow \Delta G_{mix} = RT \sum x_i \ln(x_i \gamma_i)$$

$$G^E = \Delta G_{mix} - \Delta G_{mix}^{is} = RT \sum x_i \ln(x_i \gamma_i) - RT \sum x_i \ln x_i = RT \sum x_i \ln \gamma_i$$

$\Rightarrow G^E$ är direkt kopplad till γ_i

Om vi har modell för G^E , hur kan vi då få fram γ_i

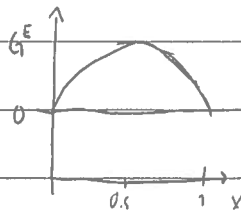
Använd att $\bar{G}_i^E = \frac{\partial G^E}{\partial n_i} = \frac{\partial (n G^E)}{\partial n_i} = \frac{\partial (RT \sum n x_i \ln \gamma_i)}{\partial n_i} = RT \ln \gamma_i$ (*)

Har vi någon slags modell för G^E så kan vi ur den få fram aktivitetstaktorer γ_i

ex 11.4) binär blandning

$$\frac{G^E}{RT} = A x_1 x_2$$

↑ "konstant"



γ_1 ?

$$(*) \ln \gamma_1 = \frac{1}{RT} \frac{\partial (n G^E)}{\partial n_1} = \frac{\partial (n A x_1 x_2)}{\partial n_1} = \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{n^2 A x_1 x_2}{n} \right) \stackrel{\text{derivera}}{=} \frac{A (n_2 (n_1 + n_2) - n_1 n_2)}{(n_1 + n_2)^2} =$$

$$\frac{A (n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} = \left(\frac{n_2}{n} \right)^2 \cdot A = A x_2^2 \quad \frac{A (n_1 n_2)}{n_1 + n_2}$$

pss. $\ln \gamma_2 = A x_1^2$

men om vi inte vet A?

Har vi en enda experimentpunkt så kan vi via γ få fram A!

Gas-vätskejämvikt

T, P, x, y uppmätta.

$$\text{jämvikt: } \hat{f}_i^v = \hat{f}_i^L \quad \hat{f}_i^v = y_i \varphi_i^v P$$

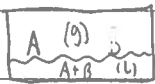
$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i f_i^L = x_i \gamma_i \varphi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} \quad \text{Poynthing.}$$

Låga tryck \Rightarrow poynthing ≈ 1

$$\varphi_i^{\text{sat}} \approx \hat{\varphi}_i^v$$

$$\Rightarrow y_i P = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} \quad (\text{modifierad Raoult's lag})$$

ex 3 aug-09



$$T = 330 \text{ K}$$

$$P = 150 \text{ kPa}$$

sökt: så noggrant värde som möjligt på x_A .

Som hjälp:

- tillståndsekvation för A i gasfas
- aktivitetsfaktormodell för vätskefasen
- modell volymitet i vätskefas

mest utvecklade uttryck

$$y_i \hat{\varphi}_i P = x_i \gamma_i \varphi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} \exp\left(\frac{v_i^L (P - P_i^{\text{sat}})}{RT}\right)$$

$$y_A = 1$$

$$\Rightarrow x_A = \frac{\hat{\varphi}_A \cdot P}{\gamma_A^{\text{sat}} P_A^{\text{sat}} \exp\left[\frac{v_A^L (P - P_A^{\text{sat}})}{RT}\right]}$$

$$\text{Eft } \text{av } x_A \rightarrow \gamma_A^{\text{sat}} P_A^{\text{sat}} \exp\left[\frac{v_A^L (P - P_A^{\text{sat}})}{RT}\right]$$

vi behöver iterera! söh bra RT startvärde.

$$\text{Raoult's lag } x_A^{\text{start}} = \frac{P}{P_A^{\text{sat}}} = \left[\frac{P_A^{\text{sat}}(330 \text{ K}) = 250 \text{ kPa}}{250} \right] = \frac{150}{250} = 0.6$$

Vi behöver fugacitetskoefficienter!

de kan beräknas mha tillståndsekvation!

t.ex. virialekvationen. EL (8.29)

$$\ln \varphi = \frac{BP}{RT} \Rightarrow \varphi_A = \exp\left(\frac{BP_A}{RT}\right) = 1.0333$$

$$\Rightarrow \varphi_A^{\text{sat}} = \exp\left(\frac{BP_A^{\text{sat}}}{RT}\right) = 1.0562$$

γ_A ? "one parameter Margule"

(se exempel 11.4, ehv 11.16)

$$\Rightarrow \ln \gamma_A = A x_B^2 \Rightarrow \gamma_A = \exp(A(1-x_A)^2)$$

$$\gamma_A(x_A=0.6) = 1.083.$$

givet

$$\text{Poynting-korrekturen: } \exp\left[\frac{V_A^L(P-P_A^{\text{sat}})}{RT}\right] = (V_A=0.0005 \text{ mol/m}^3) = 0.9819.$$

$$\Rightarrow x_A = 0.552 \Rightarrow \text{nytt } \gamma_A \Rightarrow x_A = 0.541^{RT}$$

R 11

Ideal gasblandning

$$\hat{f}_i^{\text{ig}} = y_i P_{\text{tot}} = x_i P_i^*$$

Ideal vätsheblandning

$$\hat{f}_i^L = x_i P_i^*$$

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i y_i P_{\text{tot}}$$

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^L}{x_i \hat{f}_i^{\text{ol}}}$$

$$x_i \hat{f}_i^{\text{ol}}$$

Vid jämvikt

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L$$

Ej ideal vätsheblandning

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i P_i^*$$

9.1. Givet $\text{H}_2\text{O}(1)$, n -propanol(2)

a) $x_2 = 0.259 \Rightarrow x_1 = 0.741$

$$y_2 = 0.397 \Rightarrow y_1 = 0.603$$

Ideal gasblandning

$$P = 820.3 \text{ torr}$$

$$\hat{f}_i^V = y_i P_{\text{tot}} \quad \hat{f}_i^L = \gamma_i x_i P_i^*$$

$$\gamma_1 = \frac{y_1 P_{\text{tot}}}{x_1 P_1^*} = 1.265$$

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \text{ vid jämvikt}$$

$$x_1 P_1^*$$

$$\gamma_2 = 2.177$$

b) Reguliär blandning - volymerna ändras ej då man blandar.

$$\Delta V = 0 \Rightarrow V = \sum x_i V_i$$

(ehv. 9.40)

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_i x_i \ln(x_i)$$

$$H_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) \quad dH_i = RT d \ln \hat{f}_i$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = G - \sum_i x_i G_i$$

$$\text{(eq. 9.19)} \quad dG = RT d \ln f \Rightarrow \Delta G = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0}\right) = \gamma_i x_i$$

F.14

7/10-10

$$\Delta G_{\text{mix}} = \sum x_i \Delta G_i = \sum RT x_i \ln x_i = -5941.04 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_i = T \Delta S + V \Delta P$$

$$\Delta G = -S \Delta T + V \Delta P$$

$\Delta T = 0$ vid konstant temp

$$\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta H = T \Delta S + \Delta G \Rightarrow \Delta H_{\text{mix}} = 1134 \text{ J/mol}$$

$$a_i \equiv \exp \left[\frac{H_i - H_i^\circ}{RT} \right], \text{ dvs } H_i = H_i^\circ + RT \ln a_i$$

ett ämne i standardtillstånd har aktiviteten 1

Gas

ideal

standardt. Ren gas vid T och $p^\circ = 1$ bar

$$a_i = \frac{f_i}{p^\circ} \approx \frac{P_i}{p^\circ}$$

Rent fast ämne el. vätska

standard: Rent ämne vid T och $p^\circ = 1$ bar

$$a_i \approx \exp \left[\frac{V(P - P^\circ)}{RT} \right] \approx 1$$

Vätskeblandn, lösn. medel

st. rent ämne T, P

$$\text{Raoult: } a_i = \frac{P_i}{P^*} = \gamma_i x_i \quad \lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$$

Löst ämne

st. Rent ämne T, P som följer Henrys lag

$$\text{Henry: } a_i = \frac{P_i}{h_i} = \gamma_i x_i \quad \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1$$

Ideal blandning ($x_i \neq 1$) - binära fallet

$$\Delta_{\text{mix}} G = RT \sum x_i \ln x_i = RT [x_1 \ln(x_1) + (1-x_1) \ln(1-x_1)]$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = - \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial T} \right) = -R \sum x_i \ln x_i$$

Reaktionsriktning och jämvikt

$$dG = -SdT + VdP + \sum_j H_j dn_j$$

konst. T, P

$$dG = \sum_j H_j dn_j \quad n_j = n_j(0) + \nu_j \xi$$

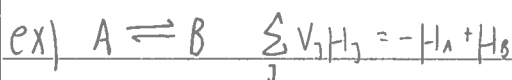
reaktionsomsättning

$$dn_j = \nu_j d\xi \Rightarrow dG = \sum_j H_j dn_j = d\xi \sum_j \nu_j H_j$$

Spontan process $dG < 0$ reaktionsriktning mot produkt

$$\sum_j \nu_j H_j < 0 \Rightarrow d\xi > 0 \quad \rightarrow$$

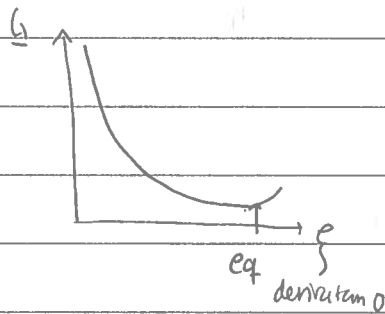
$$\sum_j \nu_j H_j > 0 \Rightarrow d\xi < 0 \quad \leftarrow$$



Jämvikt

$$dG = 0 : \sum_j \nu_j H_j = 0$$

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_j \nu_j H_j$$



Vartför reagerar inte allt?

Blandningsentropi!

Jämviktskonstanten

$$\Delta_r G = \sum_j \nu_j H_j, \quad H_j = H_j^\circ + RT \ln(a_j)$$

$$\Delta_r G = \sum_j \nu_j H_j^\circ + RT \sum_j \nu_j \ln a_j$$

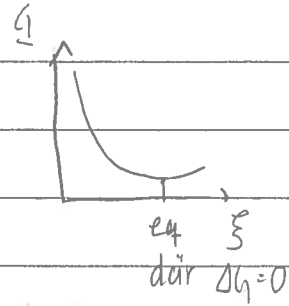
ΔG° = skillnad i G mellan produkten och reaktanten i standardtillstånd.

$$\Delta G^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f G^\circ(j)$$

formation (från bildningsenergi, kan slås upp, ändring i G för att bilda från ämnen från grundämnen)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \sum_j \ln a_j^{v_j} = \Delta G^\circ + RT \ln \Pi a_j^{v_j}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad Q = \Pi a_j^{v_j} \quad \Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$



$$\text{Jämvikt} \cdot \Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = 0 \Rightarrow Q = K$$

$$\Rightarrow Q = K \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K, \quad K = \left[\Pi a_j^{v_j} \right]_{eq}$$

K beror av hur reaktionen skrivs.

Ange reaktionsformel!

ΔG°

① Från fria bildningsenergin

$$\Delta G^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f G^\circ(j)$$

② Från bildningsentalpien och standardentropin

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta H^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f H^\circ(j)$$

$$\Delta S^\circ = \sum_j \nu_j S^\circ(j)$$

$\Delta_f H^\circ$: ΔH för bildning av en mol ämne från grundämnena i referenstillstånd.

mest stabila formen vid $P^\circ = 1$ bar och

omräkning av ΔH° : $T_1 \rightarrow T_2$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_p \quad A \rightarrow B \quad \left(\frac{\partial H_A}{\partial T} \right)_P = C_{p,A} \quad \left(\frac{\partial H_B}{\partial T} \right)_P = C_{p,B}$$

$$\left(\frac{\partial H_B}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial H_A}{\partial T} \right)_P = C_{p,B} - C_{p,A}$$

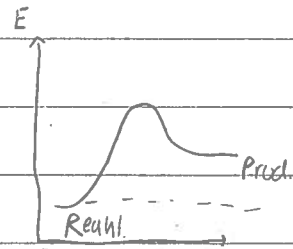
$$\frac{\partial (H_B - H_A)}{\partial T} = \Delta C_p \quad \frac{\partial (\Delta H)}{\partial T} = \Delta C_p$$

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^\circ dT$$

$$\text{pss. } \Delta S_o(T_2) = \Delta S_o(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT$$

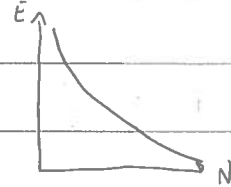
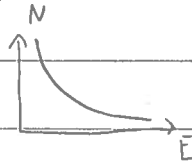
Boltzmannfördelningens betydelse

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \Rightarrow K = e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}}$$



A → B (endoterm)

Boltzmann: $N \propto e^{-\frac{E}{RT}}$

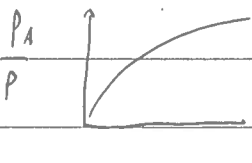
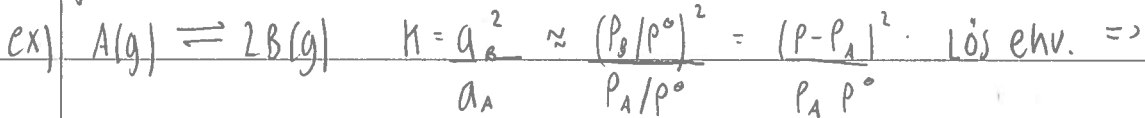


$\Delta H^\circ > 0$ stor "←"

$\Delta S^\circ > 0$ stor "→" (A → B)

Jämviktens P-beroende

K beror inte av P , ty $K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$ jämviktskonstanten ej tryckberoende, men jämvikten kan vara tryckberoende. def $P = P^\circ$



dvs $\frac{P_A}{P}$ ökar med P . Jämvikten förskjuts åt vänster.

Jämviktens T-beroende

$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$ beror av T

i) $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ Räkna om $\Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ från T_1 till T_2 mha ΔC_p°

(i) Gibbs-Helmholtz, van't Hoff

smf. 2 s. 8-9 ehv. 48

$\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$ Gibbs-Helmholtz ekvation

$$\frac{\partial(\Delta G_0/T)}{\partial T} = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

$$\frac{\Delta G^\circ}{T} = -R \ln K \Rightarrow -R \frac{d \ln K}{dT} = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad \frac{d(1/T)}{dT} = -\frac{1}{T^2} \Rightarrow dT = -T^2 d(1/T)$$

$$d \ln h = - \frac{\Delta H^\circ}{R} d \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{van't Hoff}$$

$$d \ln h = - \frac{\Delta H^\circ}{R} d \left(\frac{1}{T} \right)$$

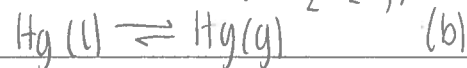
$$\int_{h_1}^{h_2} d \ln h = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} d \left(\frac{1}{T} \right) \quad \Delta H^\circ \text{ antas vara } T\text{-oberoende.}$$

$$\ln h_2 - \ln h_1 = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Tumregel

om man ändrar en tillståndsvariabel hos ett system i jämvikt, förshjuts jämvikten så att ändringen motrekar.

Jämviktsexempel



Beräkna P_{Hg} och P_{O_2} vid 600 K

298.15 K S° J/mol-K $\Delta_f H^\circ$ kJ/mol

HgO(s) 70.25 -90.76

Hg(l) 75.90 0

Hg(g) 174.86 67.38

O₂(g) 205.04 0

ΔC_p° för (a) och (b) antas vara ≈ 0

$$K = \prod a_i^{v_i} \quad K_a = \frac{a_{\text{Hg}(g)} \cdot a_{\text{O}_2(g)}^{1/2}}{a_{\text{HgO}(s)}} \approx \frac{(P_{\text{Hg}}/P^\circ)(P_{\text{O}_2}/P^\circ)^{1/2}}{1}$$

kondenserade faser $a \approx 1$ $K_b = \frac{a_{\text{Hg}(g)}}{a_{\text{Hg}(l)}} \approx \frac{P_{\text{Hg}}/P^\circ}{1}$

Gaser: $a_i = \frac{\hat{f}_i}{P^\circ} \approx \frac{P_i}{P^\circ}$

$$K_a = \frac{P_{\text{Hg}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P^\circ \cdot P^\circ^{3/2}} \quad K_b = \frac{P_{\text{Hg}}}{P^\circ}$$

sha beräkna $P_{\text{Hg}}, P_{\text{O}_2}$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(i)$$

$$\Delta S^\circ = \sum_i \nu_i S^\circ(i) \quad \text{vid } 298.15 \text{ K} \quad \Delta H_a^\circ = 61.38 + \frac{1}{2} \cdot 0 - (-90.76) = 152.14 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_a^\circ = 174.86 + \frac{1}{2} \cdot 265.04 - 70.25 = 207.13 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta H_b^\circ = 61.38 - 0 = 61.38 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_b^\circ = 174.86 - 75.90 = 98.96 \text{ J/mol K}$$

Generellt

$$\Delta H^\circ(T_2) = \Delta H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^\circ dT \quad \text{men här är } \Delta C_p^\circ \approx 0$$

$$\Delta S^\circ(T_2) = \Delta S^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT$$

$$T = 600 \text{ K} \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

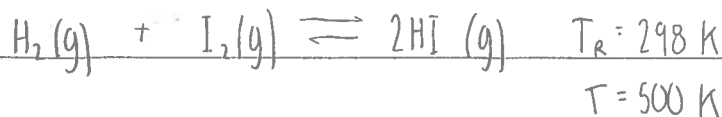
$$\Delta G_a^\circ = 27862 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_b^\circ = 2004 \text{ J/mol} \quad K_b = e^{-\Delta G_b^\circ / RT} = \frac{P_{\text{Hg}}}{P^\circ} \Rightarrow P_{\text{Hg}} = 66918 \text{ Pa}$$

$$K_a = e^{-\Delta G_a^\circ / RT} = \frac{P_{\text{Hg}} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{(P^\circ)^{3/2}} \Rightarrow P_{\text{O}_2} = 315 \text{ Pa}$$

R.12

T.14.3



$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K \quad \Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ \quad \left. \begin{array}{l} \Delta H = T \Delta S + V \Delta P \\ \Delta G = S \Delta T + V \Delta P \quad \text{se uppg 9.1} \end{array} \right\}$$

$$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}\right)$$

$$T = 298 \text{ K} \quad \Delta H_R^\circ = 2 \Delta H_f^{\text{HI}} - 0 - \Delta H_f^{\text{I}_2} = -9.48 \text{ kJ/mol}$$

$$T = 500 \text{ K}$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_R^\circ + \Delta C_p (T - T_R) \quad (14.26)$$

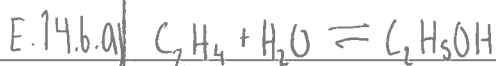
$$\Delta C_p = 2 \cdot C_p^{\text{HI}} - C_p^{\text{H}_2} - C_p^{\text{I}_2} = -7.4 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

antag konstant i $T = 298 \text{ K} - 500 \text{ K}$

$$298 \text{ K}: \Delta S_T^\circ = 2 S_{\text{HI}} - S_{\text{H}_2} - S_{\text{I}_2} = 21.81 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_R^\circ + \Delta C_p \ln\left(\frac{T}{T_R}\right) \quad dS(T, P) = C_p dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

$$\Delta G_T^\circ = -19.965 \text{ kJ/mol} \quad K_a = 12.2$$



$$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}\right) \quad T = 398.15 \text{ K}$$

$$(1) \quad RT \quad T_R = 298 \text{ K}$$

$$\text{van't Hoff's equation (14.5)} \quad \frac{\Delta G_T^\circ}{RT} = - \int_{T_R}^T \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} dT + \frac{\Delta G_R^\circ}{RT_R}$$

Appendix E6. s. 637.

| | C_2H_4 | H_2O | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | |
|----------------------|------------------------|----------------------|---------------------------------|----------|
| $\Delta_f H_R^\circ$ | 52.51 | -241.835 | -234.95 | (kJ/mol) |
| $\Delta_f G_R^\circ$ | 68.43 | -228.614 | -167.73 | |

$$\Delta H_R^\circ = \Delta_f H_{R, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^\circ - \Delta_f H_{R, \text{C}_2\text{H}_4}^\circ - \Delta_f H_{R, \text{H}_2\text{O}}^\circ = -45.625 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_R^\circ = -7.546 \text{ kJ/mol}$$

Antag ΔH° konstant.

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H_T^\circ}{R} \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_R} \right) + \frac{\Delta G_R^\circ}{RT_R} = 1.5863 \quad (\Delta G_T^\circ = 5.251 \text{ kJ/mol})$$

(1) $\Rightarrow n_a = 0.205 \quad \Delta H_T^\circ = \Delta H_R^\circ + \int_{T_R}^T \Delta C_p dT$

F.15 Sammanfattning: - påstående: allt i kursen handlar om värmepumpar

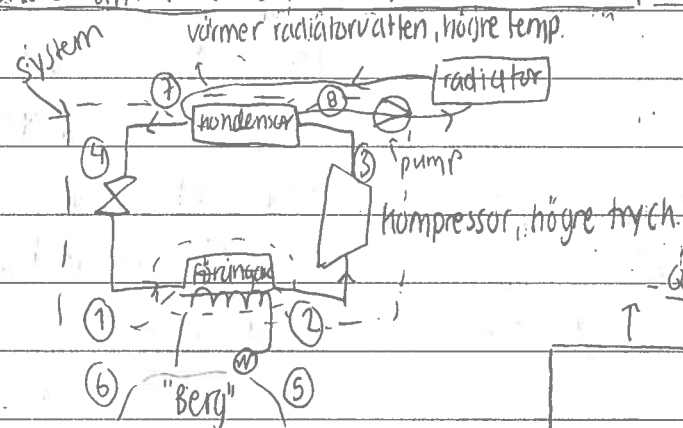
EB: totalt:

1:a HS, energi förlöser ej.

$$0 = \dot{Q}_c + \dot{Q}_w + \dot{W}_s$$

Menh-strykning:

$$\Delta H = 0$$



värmeväxlare (aningen 2 sidor för sig el. totalt)

$$0 = \dot{m}_1 H_1 - \dot{m}_1 H_2 + \dot{m}_5 H_5 - \dot{m}_5 H_6$$

$$\Rightarrow \dot{m}_1 (H_2 - H_1) + \dot{m}_5 (H_6 - H_5) = 0$$

ena sidan

$$0 = \dot{m}_1 H_1 - \dot{m}_1 H_2 + \dot{Q}_c \Rightarrow \dot{Q}_c = \dot{m}_1 (H_2 - H_1)$$

kompressorn:

EB: $0 = \dot{m} H_2 - \dot{m} H_1 + \dot{W}_s \Rightarrow \dot{W}_s = \dot{m} (H_2 - H_1)$

entropi: "bästa fall" \leftarrow "förlustfritt" $\Rightarrow \dot{S}_{gen} = 0$

$$0 = s_2 \dot{m} - s_1 \dot{m} \Rightarrow \Delta s = 0 \text{ (isentrop, antar små värmeförluster)}$$

Avvikelser från bästa fall beskrivs med verkningsgrad.

$$\eta_{komp} = \frac{\dot{W}_s^{ideal}}{\dot{W}_s^{verkligt}} = \frac{\Delta H^{ideal}}{\Delta H^{verkligt}}$$

FRÅGOR

vilket tryck behövs i förångaren?

Antag T_5 och T_6 givna. $\Rightarrow T_1$ och $T_2 < T_5$ och T_6 för att värmeöverföringen ska gå åt rätt håll \Rightarrow övre gräns på trycket (temp ökar med tryck)

beräkna \rightarrow hur mycket entropi som genereras eller redan på råd \rightarrow blir i bästa fall.

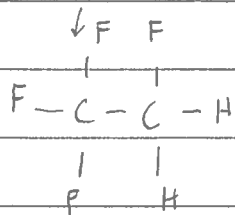
Tabell: $T \Rightarrow P$

Ekvation: Antoine, t.ex.

jämviktsberäkning (har gått igenom, hålla)
tillståndsekvation

} eftersom vi har jämvikt mellan gas och vätska (det cirkulerande arbetsmediet)

HFC 134a (vanl i bilar - luftkonditionering, kylskåp)



kylskåp

vanligt med ISOBUTAN

villavärmepump

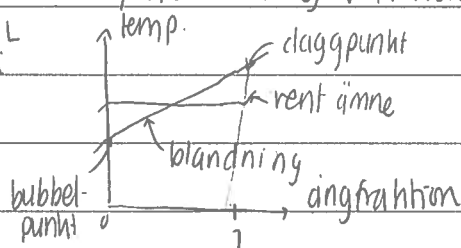
R407C blandning R32, R125, R134a

Dieselmotor \rightarrow el \rightarrow kylmaskin.

Reagerande system - torrfilter sätts in för att undvika CuH \rightarrow korrosionsreaktion \rightarrow syra \rightarrow korrosion

Fugacitet $\hat{f}^V = \hat{f}^L$ Tryckberäkning i kondensator.

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L$$



aktivitetsfaktor

större avvikelser från idealitet i vätskefasen.

Kemisk termodynamik (finns på hemsidan)

① Ideal gas, kinetisk gasteori, inre energi

Molekylär rörelse $\rightarrow PV = RT$

Energins tillgänglighet: $e^{-E/k_B T}$

Hastighet: $e^{-mv_x^2/2k_B T}$ Hastighetsfördelningen vid temperatur T.

Fört: $f(v) \propto v^2 e^{-mv^2/2k_B T}$, $\langle v \rangle \propto \sqrt{\frac{T}{M}}$

u: Bidrag från translation, rotation (molekyler), vibration, elektronisk excitation

Boltzmann-fördelning

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

1:a HS

slutet system

$$dU = dQ + dW$$

Reversibelt EC-arbete: $dW = -PdV$ (gasen hela tiden vid sitt jämviktstryck)

$$H = U + PV, \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

② Spontana processer och entropi

$S = k_B \ln P$ Totala S = systemets entropi + omgivningens.

S ökar alltid! (röcker inte bara titta på systemet, måste även titta på omgivningen)

$$G \equiv H - TS \quad dG_{T,P} < 0, \text{ spontan process.} \quad \Delta S_{\text{sur}} = -\frac{Q}{T}$$

$$A \equiv U - TS, \quad dA_{T,V} < 0$$

2:a HS

slutet system

$$ds > \frac{dQ}{T} \quad \text{reversibel process: } ds = \frac{dQ}{T}$$

3:e HS

$S(T=0) = 0$ för en perfekt kristall.

man beräkna absoluta entropien

$$S = \int_0^T C_P dT + \sum_i \frac{\Delta H_i}{T_i} \quad \text{fasomvandlingar}$$

låga temperaturer $C_P = aT^3$ Debeyes T^3 -lag.

S : ett mått på antalet sätt att lagra energi:
energynivåernas täthet.

③ Termodynamiska härledningar (slutet system)

$$1:a \text{ HS } dU = dQ + dW \quad \text{Rev EC: } dW = -PdV$$

$$2:a \text{ HS } ds = \frac{dQ}{T} \quad \text{(reversibel)}$$

man alltid välja reversibel väg vid tillståndskorrekter

egenskaper hos partiella derivator. (exakta differentier) (exakta differentier)

Entalpi $H \equiv U + PV$

Helmholtz $A = U - TS$

Gibbs $G = H - TS$

C_p/C_v
 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$, $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

Def d_p, K_T, H_{2T}

Handlar ofta om tillstandsändringar, t.ex. $U(P_1) \rightarrow U(P_2)$

$\Delta U = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP$ applicerat t.ex. på en real gas $PV = RT + BP$

④ Fasi jämvikt

$H_i^a = H_i^b$ kemisk potential $H_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}}$

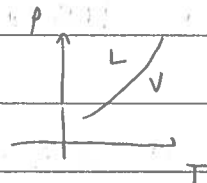
Rent ämne $H = G$

Clapeyrons ekvation

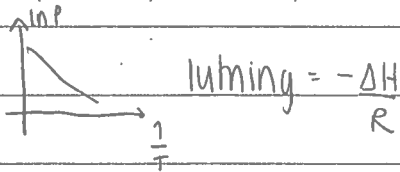
$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ (kan förenklas då man har en fasövergång med ångor)

Clausius - Clapeyron (en gasfas)

$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ om känner T_i, P_i



beskriver info då man följer jämviktshurvan.



⑤ Blandningar

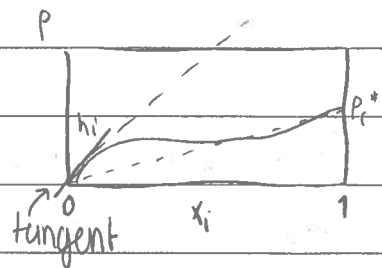
Flytande blandningar

Raoult's lag: $P_i = P_i^* x_i$ (ideall)

Henry's lag: $P_i = h_i x_i$ (ideall utspädd)

$h_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{P_i}{x_i}$

$P_i^* = P_i^{sat}$



Aktivitet a_i : $H_i = H_i^0 + RT \ln a_i$ Aktivitetsfaktor γ_i : $a_i = \gamma_i x_i$

Raoult's lag (ref): $a_i = \frac{P_i}{P_i^*}$

$\Delta_{mix} G = \sum_i n_i H_i - \sum_i n_i H_i^*$

negativt - blandar
positivt - ämnena trivs

Henry's lag (ref): $a_i = \frac{P_i}{h_i}$

ej bra i blandningen.

⑥ Kemisk jämvikt

$0 = \sum_j \nu_j J$

Reaktionsomsättning ξ

$n_j(t) = n_j(0) + \nu_j \xi$ ← jämvikt

$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_j \nu_j \mu_j = 0$

$\Delta G^\circ = -RT \ln K$, $K = \left[\prod_j a_j^{\nu_j} \right]_{eq}$

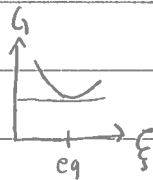
Gaser: $a_j = \frac{\hat{f}_j}{P^\circ} \approx \frac{P_j}{P^\circ}$

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$

$\Delta H^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f H^\circ(j)$

$\Delta S^\circ = \sum_j \nu_j S^\circ(j)$

konst. fas: $a_j \propto 1$



T-beroende hos K

i) Räkna om $\Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ mha ΔC_p°

ii) van't Hoff $\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$

