

TERMODYNAMIK

30/8

Nikola Markovic

FÖRELÄSNING 1

TENTA 18/10 fm

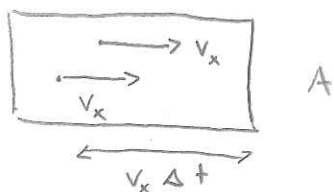
INLÄMNING 23/9 kl. 17.00 av studioprojekt

(Konvention i boken
 $\underline{V}$ istället för V
 V istället för V_m)

DEN IDEALA GASEN

- punktformiga partiklar
- växelverkar ej med varandra
- kolliderar elastiskt med väggarna
dvs $v_x \rightarrow -v_x$

Antag att molekylerna har hastigheten v_x och massan m
 n mol, dvs nN_A molekyler i $\underline{V}$
 N_{cou} under Δt ?



$$N_{\text{cou}} = \frac{v_x \Delta t A}{\underline{V}} \cdot nN_A \cdot \frac{1}{2}$$

Totala ändringen av $p_x = mv_x$

$$\Delta p_x = N_{\text{cou}} \cdot m (-v_x - v_x) = -2 m v_x N_{\text{cou}}$$

$$\Delta p_x = - \frac{n m N_A A v_x^2 \Delta t}{\underline{V}}$$

$$M = m N_A$$

↑
alla molekylerna

$$F = ma = m \frac{dv}{dt} = \frac{dp}{dt} \approx \frac{\Delta p}{\Delta t}$$

Kraften på väggen

$$F = - \frac{\Delta p}{\Delta t}$$

Tryck $P = \frac{F}{A}$

$$P = \frac{nM}{V} v_x^2$$

Behöver $\langle v_x^2 \rangle$ vid T

$$E = \frac{1}{2} m v_x^2$$

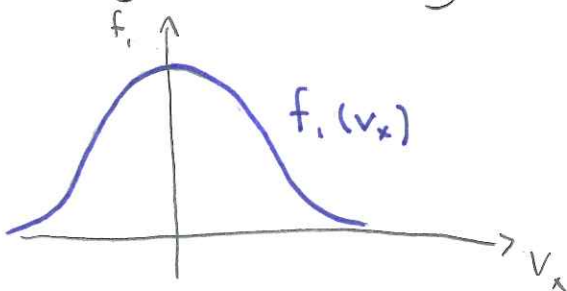
Sannolikheten för E

$$\propto e^{-E/k_B T}$$

$$k_B = \frac{R}{N_A}$$

$$f_1(v_x) = C e^{-m v_x^2 / 2 k_B T}$$

Hastighetsfördelning



$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} = \frac{RT}{m}$$

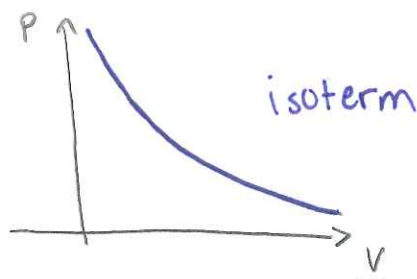
$$P = \frac{nM}{V} \frac{RT}{m} = \frac{nRT}{V}$$

$$PV = nRT$$

$$PV = RT, \quad V = \frac{V}{n}$$

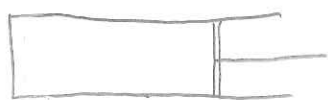
Vid givet T:

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

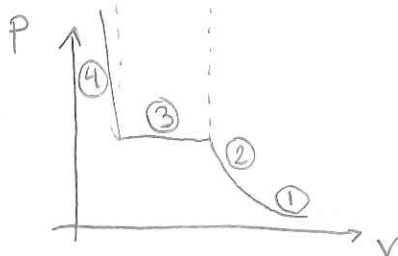


MOLEKYLVÄXELVERKAN OCH KONDENSATION

$T = \text{konst}$



cylinder med rörlig kolv



- ① Ideal gas $PV = RT$
- ② Real gas $PV \neq RT$ (men nästan)
- ③ Ånga/vätska i jämvik
- ④ Vätska (inkompressibel)

Vid konstant T har gasen ett specifikt ångtryck

HASTIGHET OCH FART

$$f_1(v_x) = C_1 e^{-m v_x^2 / 2 k_B T}$$

$$v_x \in (-\infty, \infty)$$

Fart v , $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

$$v \in (0, \infty)$$

Sannolikheten för fart mellan v och dv ges av $f(v) dv$

$$f(v) = C v^2 e^{-m v^2 / 2 k_B T}$$

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 f(v) dv = \frac{3 k_B T}{m}$$

$$v_{\text{RMS}} = \langle v^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}}$$

$$\text{farten} \propto \sqrt{\frac{1}{M}}$$

proportionell

INRE ENERGI (U)

Totala molekylära energin

$$E = E_{\text{translation}} + E_{\text{rotation}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{elektroniskt exciterad}}$$

$$(E_{\text{transl}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{el}} - \text{förkortningar})$$

$$u = \langle E \rangle$$

Monoatomär gas:

$$u = \langle E_{\text{transl}} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle =$$

$$\frac{1}{2} m \frac{3 k_B T}{m} = \frac{3}{2} k_B T \quad (\text{per molekyl})$$

$$u = \frac{3}{2} RT \quad (\text{per mol, } R = k_B N_A)$$

Vanligen i termodynamiken

$$\Delta U = U_f - U_i$$

U är en tillståndsfunktion - beror bara på systemets tillstånd, inte på vilken väg som tagits dit

VÄRMEKAPACITET

$$C_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V$$

Monoatomär gas

$$C_V = \frac{3}{2} R \approx 12.47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

FÖRSTA HUVUDSATSEN

i slutet system

$$dU = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{värme}}}{dQ} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{arbete}}}{dW}$$

viktigt - ser allt ur systemets synvinkel $\rightarrow$

$$\begin{aligned} \text{Till systemet: } dQ &> 0 \\ dW &> 0 \end{aligned}$$

Finit ändring

$$\Delta U = Q + W$$

ej tillståndsfunktioner!

JÄMVIKT

Termodynamiken (TD) beskriver system i jämvikt.

Om jämvikt ej råder kan vi med TD avgöra hur systemet skall förändras för att nå jämvikt.

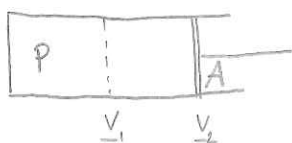
TD säger inget om hur förändringen går till.

Processer som går mot jämvikt är spontana.

En reversibel process sker vid jämvikt.

EC-ARBETE

(expansions-/kompressions-)



$$P_{ex} = \frac{F_{ex}}{A}$$

Arbete $dW_{EC} = -F_{ex} dx = -P_{ex} A dx =$

$$-P_{ex} dV$$

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

om $P_{ex} = \text{konstant}$

"Håll emot" så att $P = P_{ex}$ och låt gasen expandera oändligt långsamt $\Rightarrow$ reversibel process

$$dW_{EC} = -P dV$$

$$dW_{EC} = -P dV \quad (\text{per mol})$$

Om $T = \text{konstant}$ och ideal gas

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

$$dW_{EC} = -RT \frac{dV}{V}$$

$$W_{EC} = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$V_2 > V_1$: $W_{EC} < 0$ - systemet uträttar arbete på omgivningen

- W_{EC} är maximal för en reversibel process

Är reversibla processer meningsfulla?

Ja!

$$\Delta u = u_f - u_i = \underbrace{Q + W}$$

↑
Beror g av vägen!

Beräkna genom att välja en reversibel väg (enkelt)

TERMODYNAMIK

30/8 em

Lennart Vamling

FÖRELÄSNING 2

TERMODYNAMIKENS FÖRSTA HUVUDSATS

(kap 2 E/L)

kallas även energibalans

* Energi kan ej förstöras, utan bara omvandlas mellan olika former

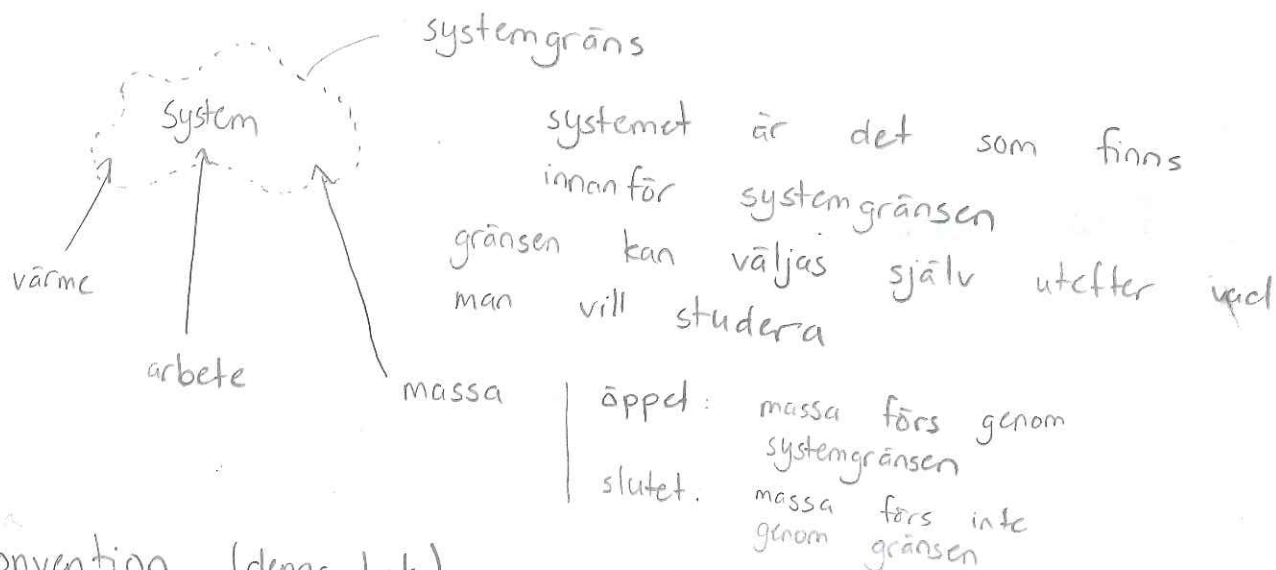
Bakgrunder

Begrepp 1: System

2: Arbete

3: Värme

SYSTEM



Konvention (denna bok)

Arbete och värme: positivt tecken innebär att det tillförs systemet

Arbete $\underline{W}$ (enhet J)

w (J/kg)

$$\dot{W} = \frac{\partial W}{\partial t}$$

Värme

$\underline{Q}$ (J)

ARBETE

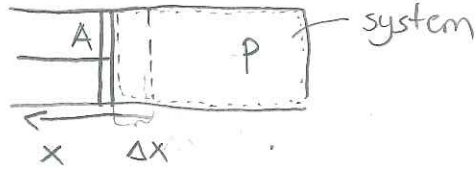
olika former

a. expansion / contraction (E/C)

volymändringsarbete

uppstår bara när systemets volym ändras

rör med
rörlig kolv



tvärsnittsarea

$$dW = P \underbrace{A dx}_{dV}$$

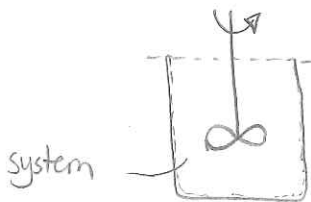
Integrera

$$W_{EC} = - \int P dV \quad (2.3)$$

b. shaft work

tekniskt arbete

förs genom systemgräns utan att tillföra massa
och utan att ändra systemvolymen



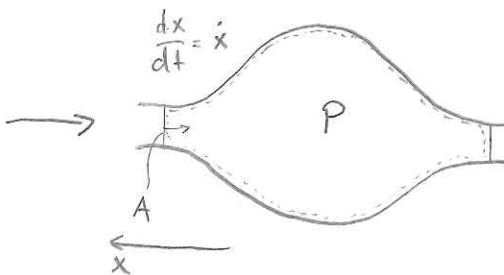
$\underline{W}_s$

Exempel: Omrörare i tank
Turbin i vattenkraftverk

c. flow work

inskjutnings / utskjutningsarbete

uppstår när massa förs genom systemgräns
ingen ändring av systemvolym

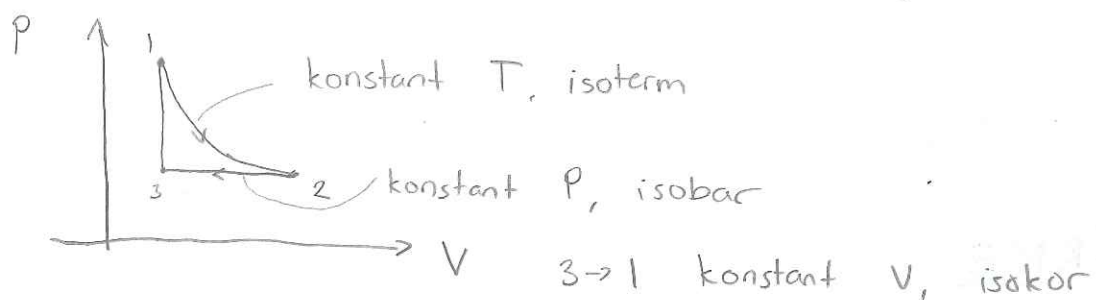
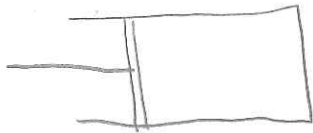


$$W_{flow} = P A \dot{x} = P \dot{V} = \frac{P}{\frac{N}{m^2}} \frac{m^3}{s} = \frac{P V}{\frac{N}{m^2} m^3} \frac{kg}{s} \quad (2.4.)$$

En tillståndsstorhet är en storhet vars ändring mellan två punkter är oberoende av vägen
 Är arbete en tillståndsstorhet?

Hypotes: Arbete är en tillståndsstorhet.

Exempel 2.2



Om hypotesen ska stämma

$$\underline{W}_{12} + \underline{W}_{23} + \underline{W}_{31} = 0$$

Stämmer det?

1 → 2

$$n = 1,2 \text{ mol}$$

$$T_1 = 298 \text{ K}$$

$$P_1 = 0,2 \text{ MPa}$$

$$V_1 = \{\text{ideal gas}\} = \frac{nRT_1}{P_1} = 14,865 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$T_2 = T_1$$

$$\text{Givet } V_2 = 2V_1$$

$$\begin{aligned} \underline{W}_{12} &= - \int P dV = \{\text{idealgas}\} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{-nRT_1}{V} dV = \\ &= -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -2061 \text{ J} \end{aligned}$$

2 $\rightarrow$ 3 P konstant, men vad är P_2 ?

$$P \underline{V} = nRT \quad T \text{ konstant}$$

$$\Rightarrow P_1 \underline{V}_1 = P_2 \underline{V}_2$$

$$\Rightarrow P_2 = \frac{V_1}{V_2} P_1 = 0,1 \text{ MPa}$$

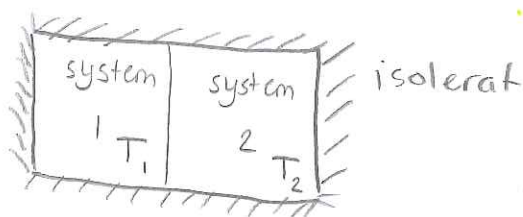
$$\underline{W}_{EC} = - \int_{V_2}^{V_3=V_1} P_2 d\underline{V} = -P_2 (\underline{V}_1 - \underline{V}_2) = 1487 \text{ J}$$

3 $\rightarrow$ 1 $\underline{W}_{EC} = 0 \quad (d\underline{V} = 0)$

$$\Sigma W = -2061 + 1487 \neq 0$$

$\therefore$ Arbete är inte en tillståndsstorhet

VÄRME



Värme förs över i en systemgräns

Värme är inte en egenskap hos systemet

Antag $T_1 > T_2$

Här

$$\underbrace{Q_2}_{\text{tillförs system 2}} = \underbrace{-(Q_1)}_{\text{tillförs system 1}}$$

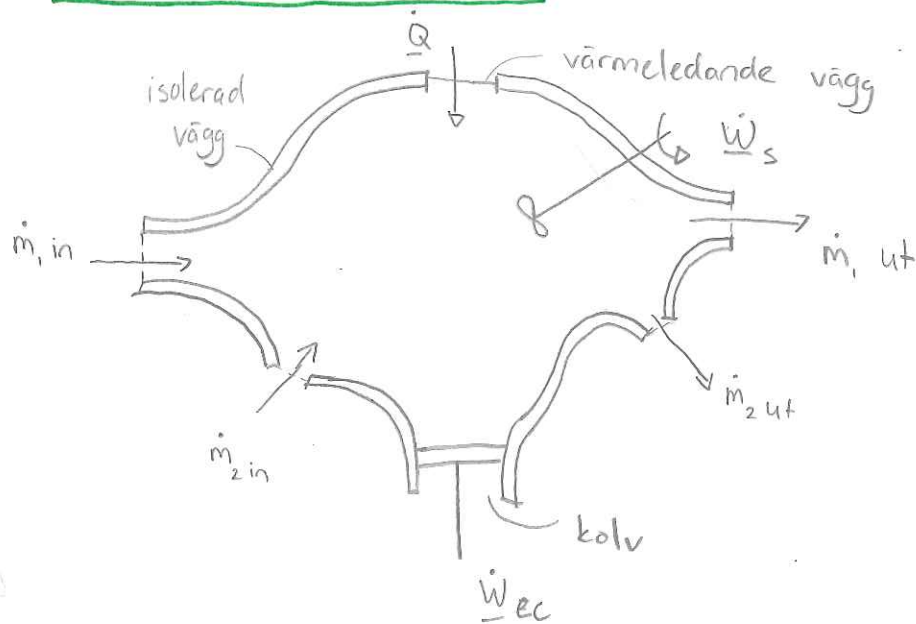
med tecken:
det som lämnar system 1

$$\frac{dU_1}{dt} = \dot{Q}_1 \quad \text{tillförd värme/tidsenhet}$$

$$Q_1 < 0 \Rightarrow Q_2 > 0$$

$$\dot{Q}_1 < 0 \rightarrow U_1 \text{ minskar}$$

ENERGIBALANSER



Ackumulens i systemet / tidsenhet = Tillfört i inlopp - Bortfört utlopp +
 (1) (2) (3)
 + expansion/contraction + tillförd värme + tekniskt arbete +
 $\dot{W}_{ec}$ $\dot{Q}$ $\dot{W}_s$
 + inskjutning/utskjutning
 $\dot{W}_{flow}$ (4)

(II) Energi Inre energi $\underline{U} = m U$

Kinetisk energi $\frac{m u^2}{2}$ - obs - litet u för hastighet (m/s)

Lagesenergi $m g z$

m = systemets massa (kg)

$g_c \equiv 1$ i SI-systemet - en omvandlingsfaktor

(I) = $\frac{d}{dt} \left(m \left(U + \frac{u^2}{2} + g z \right) \right)$

2. Tillfört i inlopp

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

3.

Utløpp

$$\sum_{\text{utløpp}} \left[U + \frac{u^2}{2} + gz \right] \dot{m}_i^{\text{ut}}$$

4.

$$\dot{W}_{\text{flow}} = \sum_{\text{inlopp}} (PV)_i^{\text{in}} \dot{m}_i^{\text{in}} - \sum_{\text{utløpp}} (PV)_i^{\text{ut}} \dot{m}_i^{\text{ut}}$$

Dyker opp overalt: $U + PV$
bekvemt å inføre

$$H = U + PV$$

- entalpi

Vanlige, forenklade former

a/ Sluttet system (inga in-/utløpp)
kinetisk og lagesenergi forsumbare (oftast bra antagande)

$$\frac{d}{dt} (mU) = \dot{Q} + \dot{W}_s + \dot{W}_{ec}$$

m konstant, dividera med m $\Rightarrow$

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} + \dot{W}_s + \dot{W}_{ec}$$

integration från $t_1 \rightarrow t_2$

$$\Delta U = \underbrace{\int_{t_1}^{t_2} \dot{Q}} + \underbrace{\int_{t_1}^{t_2} \dot{W}_s} + \underbrace{\int_{t_1}^{t_2} \dot{W}_{ec}}$$

$$\Delta U = Q + W_s + W_{ec}$$

(2.16)

b). ingen ackumulation, alla storheter konstanta i tiden ("steady-state")
ett inflöde, ett utflöde
 $\dot{m}_i^{in} = \dot{m}_i^{ut} = \dot{m}$

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

$$0 = \dot{m} [H^{in} - H^{ut}] + \underline{\dot{Q}} + \underline{\dot{W}}_s$$

$$\text{Låt } \Delta H = H^{ut} - H^{in} \Rightarrow$$

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

integrera från $t_1 \rightarrow t_2$

$$m = \int_{t_1}^{t_2} \dot{m} dt$$

$$0 = -\Delta H m + \underline{Q} + \underline{W}_s$$

Division med $m \Rightarrow$

$$0 = -\Delta H + Q + W_s \quad (2.26)$$

$$\Delta H = Q + W_s$$

Några användbara samband och definitioner för att få fram värden på U och H

Definitioner

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \leftarrow \text{vid konstant } V$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \leftarrow \text{vid konstant } P$$

För ideal gas

$$U = f(T)$$

$$C_P = C_V + R$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) dT$$

är exakt för
idealgas

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P(T) dT$$

exakt för idealgas
och om P konstant

se E/L appendix E

Ok för gaser - men helt fel vid förångning,
kondensation, sublimering

För vätska

giltigt för

$$\underbrace{T_r}_{\text{reducerad temp}} = \frac{T}{T_c} \leq 0,75$$

$$\Delta H \approx \int_{T_1}^{T_2} C_P(T) dT + V \Delta P$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) \approx \Delta H - V \Delta P \approx \int_{T_1}^{T_2} C_P(T) dT$$

ett C_P för vätska också!

TERMODYNAMIK

FÖRELÄSNING 3

1/9

Nikola Markovic

Repetition

Första huvudsatsen (1Hs)

slutet system $\Delta u = Q + W$ (2.16)

stabilt flöde $\Delta H = Q + W_s$ (2.26)

Entalpi

$$H = u + PV$$

u, H är tillståndsfunktioner - oberoende av vägen

Q, W ej tillståndsfunktioner

EC-arbete

$$dW = -P_{ex} dV$$

Reversibelt

$$dW = -P dV \quad (P_{ex} = P)$$

Värmekapacitet

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

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

$$V = \text{konst} \rightarrow Q = \Delta u$$

$$p = \text{konst}$$

$$Q = \Delta H = \Delta(u + PV) = \Delta u + p \Delta V$$

$$C_p > C_v$$

Ideal gas:

$$C_p = C_v + R \quad (2.31)$$

SPONTANA PROCESSER

Alla processer har en "naturlig" riktning som leder till jämvikt

Ex

gaser blandas

varma föremål kyls

1:a HS $du = dQ + dw$, kan inte förklara detta

Vi behövde en 2:a HS

ENTROPI

En spontan process sker eftersom sluttillståndet är sannolikare än begynnelsestillståndet

Det betyder att antalet mikrotillstånd, Ω , ökar

Statistiska definitionen av entropi: $S = k_B \ln \Omega$

S ökar ($\Delta S = S_f - S_i > 0$) för en spontan process

ISOTHERM EXPANSION AV IDEAL GAS

$n = 1 \text{ mol}$ ($N = N_A$)



antalet mikrotillstånd

$$\Omega_i = K V_i^{N_A}$$

$$\Omega_f = K V_f^{N_A}$$

$$\frac{\Omega_f}{\Omega_i} = \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{N_A}$$

$$\ln \Omega_f - \ln \Omega_i = N_A \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$k_B \ln \Omega_f - k_B \ln \Omega_i = k_B N_A \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$S_f - S_i = R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

EL (3.5)

(räknar på en mol och behöver inte ha några streck)

$$pV = RT$$

$$V = \frac{RT}{p} \quad \text{tryck} \quad \text{byter } V_{i/f} \quad \text{mot} \quad \frac{RT}{p_{i/f}}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= R \ln \frac{p_i}{p_f} = R (\ln p_i - \ln p_f) = -R (\ln p_f - \ln p_i) = \\ &= -R \ln \frac{p_f}{p_i} \end{aligned}$$

ENTROPI OCH ENERG I

$$S = k_B \ln p$$

Antalet mikrohllstånd (p)

antalet sätt att fördela systemets energi

Vi ser att p ökar med energin u

$$\frac{dp}{du} > 0 \Rightarrow \frac{dS}{du} > 0$$

Definition av termodynamisk temperatur, T

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{du}$$

dvs en snabb ökning av S med u motsvarar
låg temperatur T

ANDRA HUVUDSATSEN (2:a HS)

Från sambandet

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

för den "makroskopiska" entropidefinitionen

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

2:a HS

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

alternativt

$$dS = \frac{dQ}{T} + S_{gen}$$

↑
irreversibla processer

Lite exercis

1:a HS $du = dQ + dW$

2:a HS, rev $ds = \frac{dQ}{T}$

Rev EC-arbete: $dW = -P dV$

$$\Rightarrow dU = T dS - P dV$$

$$H = U + PV$$

$$dH = du + P dV + V dP = T dS + V dP$$

ideal gas: $H = u(T) + RT = H(T) \Rightarrow$

$$PV = RT$$

$dH = 0$ för en isotherm process ($T = \text{konst}$)

$$\Rightarrow T dS = -V dP \quad (\text{isoterm})$$

"dela med dP "

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_P = -\frac{V}{T} = -\frac{R}{P} \quad \{ \text{ty } PV = RT \}$$

Från $dH = T dS + V dP$

$$\underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P}_{C_P \text{ (def)}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T}$$

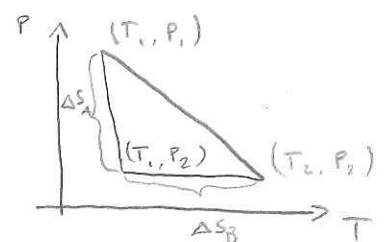
ENTROPIÄNDRING (IDEAL GAS.)

$$\Delta S = S(T_2, P_2) - S(T_1, P_1) = \Delta S_A + \Delta S_B$$

ΔS_A : isotherm $T = T_1$

$$\Delta S_A = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = -R \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = -R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

(från powerpoint)



$$\Delta S_B : \text{isobar } P = P_1$$

$$\Delta S_B = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT \approx C_P \ln \frac{T_2}{T_1}, \text{ om } C_P \approx \text{konst.}$$

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B \quad \text{eftersom } S \text{ är en tillståndsfunktion (oberoende av vägen)}$$

BOLTZMANNFAKTORN

Tydliggörande - se härledning!

Betrakta omgivningen (T)

$$\begin{cases} S = k_B \ln p, & p = p(u) \\ \frac{dS}{du} = \frac{1}{T}, & S = S(u) \end{cases}$$

$$\frac{d \ln p}{du} = \frac{1}{k_B T}$$

$$\int_u^{u-\Delta u} d \ln p = \frac{1}{k_B T} \int_u^{u-\Delta u} du$$

$$\ln p(u-\Delta u) - \ln p(u) = - \frac{\Delta u}{k_B T}$$

$$p(u-\Delta u) = p(u) e^{-\Delta u / k_B T}$$

Sannolikheten att omgivningen avger Δu till vårt system $\propto e^{-\Delta u / k_B T}$

dvs sannolikheten att systemet upptar energin

$$E = \Delta u \quad \text{ges av} \quad e^{-E / k_B T}$$

"Energins tillgänglighet"

TERMODYNAMIK

6/9

Lennart Vamling

FÖRELÄSNING 4

Innehåll

Användning av energi- och entropibalanser

Hur effektiv kan en värmedriven motor bl.?

ENERGIBALANS

(från förra veckan:)

försumma kinetisk och potentiell energi

$$\frac{d}{dt} (m U) = \sum_i H_i^{in} \dot{m}_i^{in} - \sum_j H_j^{ut} \dot{m}_j^{ut} + \sum_{k(ytor)} \dot{Q}_k + \dot{W}_{ec} + \dot{W}_s$$

där $H = U + PV$

11:a HS

ENTROPIBALANS

(EL 3.4)

klassiska definitionen på entropi

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T_{sys}} \leftarrow T \text{ vid värmeöverföringsytan}$$

Akkumulerat = infört - bortfört + genererat

$$\underbrace{\frac{dS}{dt}}_{\text{akkumulerat}} = \underbrace{\sum_i S_i^{in} \dot{m}_i^{in}}_{\text{inlopp}} - \underbrace{\sum_j S_j^{ut} \dot{m}_j^{ut}}_{\text{utlopp}} + \underbrace{\sum_{k(ytor)} \frac{\dot{Q}_k}{T_{sys}}}_{\text{värmeöverföring / systemgräns (systemets temp vid gränsen)}} + \underbrace{\dot{S}_{gen}}_{\text{genererat}}$$

2:a HS

Användning

a. för analys av system

Beräkna $\dot{S}_{gen}$ mha 2:a H.S

Betydelse: $\dot{S}_{gen} > 0 \Rightarrow$ förluster i systemet

$\dot{S}_{gen} = 0 \Rightarrow$ ideal, förlustfri

$\dot{S}_{gen} < 0 \Rightarrow$ omöjlig, bryter mot andra huvudsatsen

b. för att finna "termodynamiskt bästa möjliga",
dvs förlustfria, utformningen

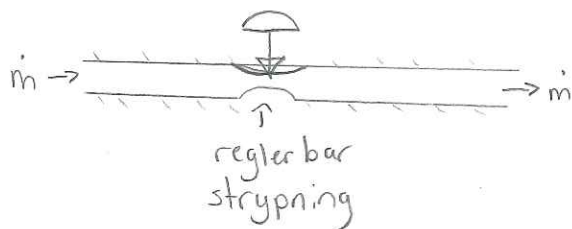
utgå från $\dot{S}_{gen} = 0$, använd entropibalansen

Exempel

STRYPVENTIL

(E.L. 2.12 och 3.9)

Används för att reglera tryck eller flöde



Antag Steady state (s.s)
och liten hastighetsändring

inget tillfört värme

inget tillfört arbete

Energibalans $\underbrace{0}_{\text{pga s.s.}} = \dot{m}_1 H_1 - \dot{m}_2 H_2 \quad \left. \begin{matrix} \dot{m}_1 = \dot{m}_2 \end{matrix} \right\} \Rightarrow \boxed{\Delta H = 0}$ bra att komma ihåg

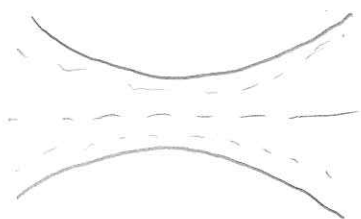
Entropibalans $\underbrace{0}_{\text{pga s.s.}} = \dot{m}_1 S_1 - \dot{m}_2 S_2 + \dot{S}_{gen} \Rightarrow \dot{S}_{gen} = \dot{m} \Delta S$

förlust ($\dot{S}_{gen} > 0$) oftast orsakad av turbulens

Exempel MUNSTYCKE

Kan förlusten undvikas?

Ibland, med ett speciellt utformat munstycke



används bl.a. för flödesmätning
speciellt utformat för att vara
förlustfritt ($\Rightarrow \Delta S = 0$)

Energibalans (hastighetsändring inte säkert försumbar)

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

$$\frac{u_2^2}{2} - \frac{u_1^2}{2} = -\Delta H \quad (\text{E.L. 2.43})$$

u = strömningshastighet

Exempel

NEDKYLNING

(nästan samma som 3.12 a + EL kap 2.12)

oljaström
5 kg/min
 $\xrightarrow{300^\circ\text{C}}$

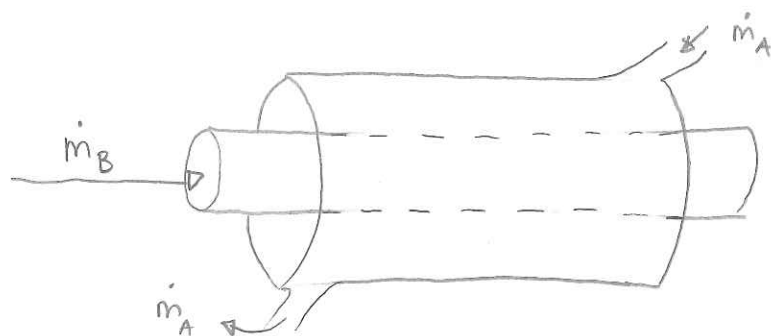
oljan (ämne B) ska kylas till 150°C

Vi har kylvatten (ämne A) 25°C , 10 kg/min

Uppgift a) Hur stor kyleffekt ($-\dot{Q}_B$) behövs?

b) Hur varmt blir kylvattnet?

c) Är nedkylningen förlustfri ($\dot{S}_{\text{gen}} = 0$)?



system B: innersröret

system A: yttersröret

Antag: P konstant, ingen fasändring $\Rightarrow dH = C_p dT$
 C_p konstant $\Rightarrow \Delta H = C_p \Delta T$

Energibalans (betrakta ett system i taget)

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

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

$$A+B: 0 = \dot{m}_A H_A^{\text{in}} + \dot{m}_B H_B^{\text{in}} - \dot{m}_A H_A^{\text{ut}} - \dot{m}_B H_B^{\text{ut}} + 0 \Rightarrow$$

$$0 = -\dot{m}_A \Delta H_A - \dot{m}_B \Delta H_B \quad (3)$$

a. sätt in i (1)

$$\Rightarrow \dot{Q}_B = \dot{m}_B (H_B^{\text{ut}} - H_B^{\text{in}}) = \dot{m} C_{PB} (T_B^{\text{ut}} - T_B^{\text{in}}) =$$

$$\frac{5}{60} \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot 2,51 \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \cdot (-150^\circ\text{C}) = -31,4 \text{ kW}$$

$$b. (3) \Rightarrow -\dot{m}_A C_{PA} (T_A^{\text{ut}} - T_A^{\text{in}}) - \dot{m}_B C_{PB} (T_B^{\text{ut}} - T_B^{\text{in}}) = 0$$

$$\Rightarrow T_A^{\text{ut}} = T_A^{\text{in}} - \frac{\dot{m} C_{PB} (T_B^{\text{ut}} - T_B^{\text{in}})}{\dot{m}_A C_{PA}} = 70^\circ\text{C}$$

c. Vad är $\dot{S}_{\text{gen}}$?

Entropibalans för system A+B

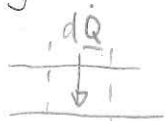
$$0 = \dot{m}_A S_A^{\text{in}} + \dot{m}_B S_B^{\text{in}} - \dot{m}_A S_A^{\text{ut}} - \dot{m}_B S_B^{\text{ut}} + \dot{S}_{\text{gen}}$$

$$\Rightarrow \dot{S}_{\text{gen}} = \dot{m}_A \underbrace{\Delta S_A}_{S_A^{\text{ut}} - S_A^{\text{in}}} + \dot{m}_B \Delta S_B$$

Hur få ΔS ?

$$\Delta S = S^{\text{ut}} - S^{\text{in}}$$

gör ett litet snitt på t.ex. B-sidan



$$\text{EB: } \dot{m} (H - (H + dH)) + d\dot{Q}$$

$$\Rightarrow d\dot{Q} = \dot{m} dH = \dot{m} C_p dT$$

$$\Rightarrow dQ = C_p dT$$

$$\Rightarrow dS = \frac{C_p dT}{T}$$

$$\boxed{\Delta S = \int_{S_{in}}^{S_{ut}} dS = \int_{T_{in}}^{T_{ut}} \frac{C_p dT}{T} = \left\{ C_p \text{ konstant} \right\} = C_p \ln \left(\frac{T_{ut}}{T_{in}} \right)}$$

$$\Delta S_B = C_{PB} \ln \frac{T_B^{ut}}{T_B^{in}} = 2,51 \cdot \ln \frac{150 + 273,15}{300 + 273,15} = -0,7616 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$$

$$\Delta S_A = 0,5881 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$$

$$\dot{S}_{gen} = \left(\frac{5}{60} \cdot (-0,7616) + \frac{10}{60} \cdot 0,5881 \right) \frac{\text{kJ}}{\text{s} \cdot \text{K}} = 34,5 \frac{\text{W}}{\text{K}} > 0$$

Systemet har alltså förluster, varför?

ta hjälp av enklast möjliga exempel

Exempel 3.7 (E.L)

system H	system W (vägg)	system C
T_H		T_C

T_H och T_C är konstanta i tiden
och samma i hela systemet,
dvs inga gradienter

$$\Rightarrow \dot{S}_{gen} = 0 \text{ i system C och H}$$

Låt

$\dot{Q}_H$ vara värme till H

$\dot{Q}_C$ vara värme till C

System H

$$\frac{dS_H}{dT} = \frac{\dot{Q}_H}{T_H} + \dot{S}_{gen}$$

System W

$$\underbrace{\frac{dS_W}{dT}}_{=0 \text{ pga ss.}} = -\frac{\dot{Q}_H}{T_H} - \frac{\dot{Q}_C}{T_C} + \dot{S}_{gen}$$

(inget ändrar sig i tiden)

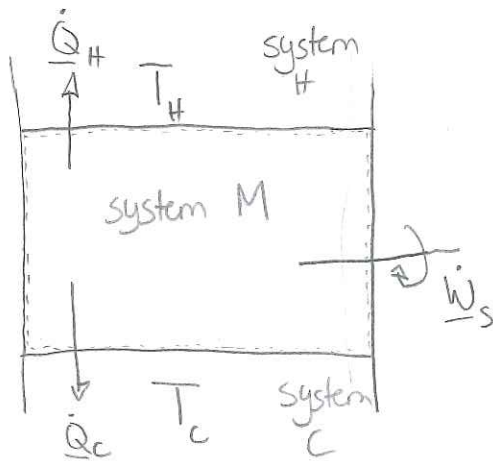
Energibalans över W

$$\Rightarrow \dot{Q}_H = -\dot{Q}_C$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \dot{S}_{gen} &= \frac{\dot{Q}_H}{T_H} + \frac{-\dot{Q}_H}{T_C} = \underbrace{\dot{Q}_H}_{<0} \underbrace{\left(\frac{1}{T_H} - \frac{1}{T_C} \right)}_{<0} \\ &= \dot{Q}_H \underbrace{\left(\frac{T_C - T_H}{T_H T_C} \right)}_{>0} \end{aligned}$$

Entropi genereras av tempkillnad
Entropi ökar med ökande ΔT
Entropi genereras $\Rightarrow$ förlust

Kan temperaturskillnaden användas till något nyttigt?



Bäst möjligt då $\dot{S}_{gen} = 0$

M: supereffektiv motor

M: energibalans

$$0 = -\dot{Q}_H - \dot{Q}_C + \dot{W}_s$$

$$\Rightarrow \dot{W}_s = \dot{Q}_H + \dot{Q}_C \quad (1)$$

M: entropibalans

$$\underbrace{\frac{dS}{dt}}_{=0 \text{ (s.s)}} = -\frac{\dot{Q}_H}{T_H} - \frac{\dot{Q}_C}{T_C} + \underbrace{\dot{S}_{gen}}_{=0 \text{ (supereffektiv } \Rightarrow \text{ inga förluster)}}$$

sätt in i (1)

$$\Rightarrow \dot{W}_s = \dot{Q}_H \left(1 - \frac{T_C}{T_H} \right) \quad \text{Bäst möjligt}$$

Termisk verkningsgrad

prestandamått på motor (eller cykelprocess)

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

om vi lyckas åstadkomma en förlustfri process $\Rightarrow$

$$\boxed{\eta_{\max} = \left\{ \eta (\dot{S}_{gen} = 0) \right\} = \frac{\dot{W}_s}{\dot{Q}_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H}}$$

TERMODYNAMIK

6/9

Lennart Vamling

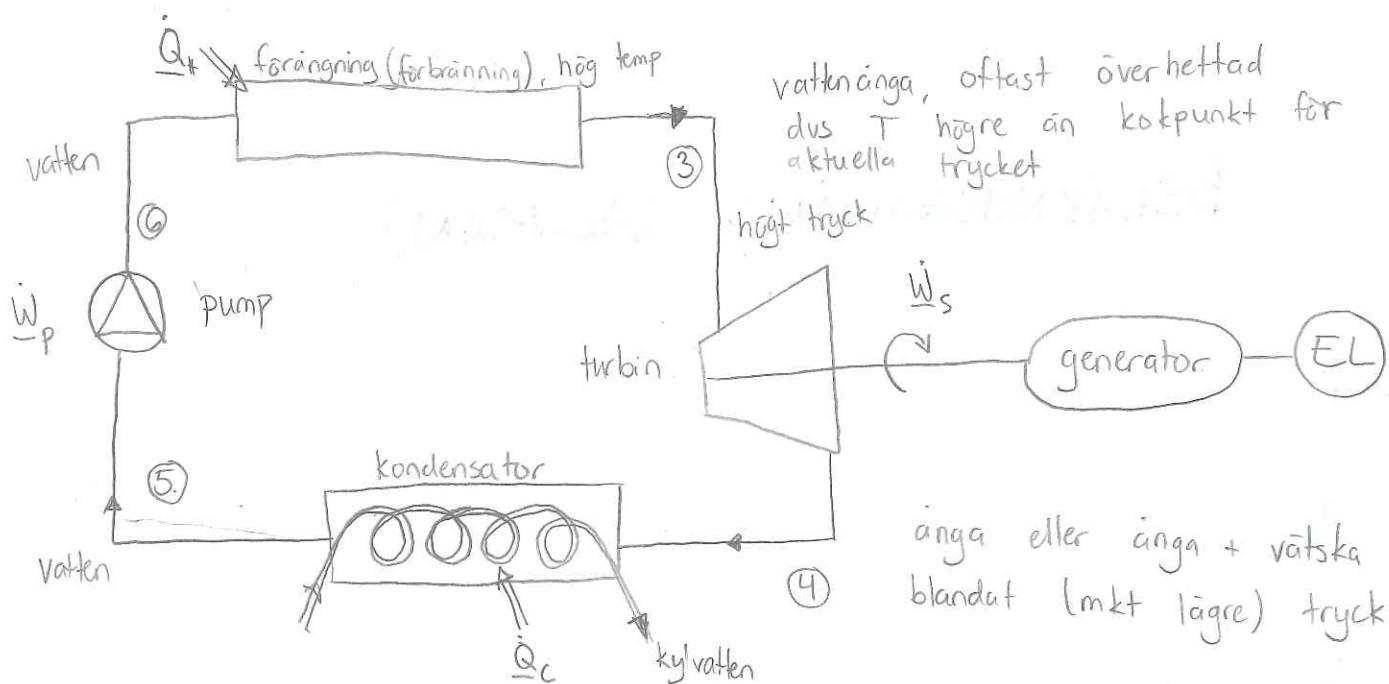
FÖRELÄSNING 5

Tema

Vanliga utrustningar för omvandling
värme $\leftrightarrow$ arbete

- Ångkraftcykeln (Rankine cycle)
- Värmepumpcykeln (Hot pump cycle)

ÅNGKRAFTCYKELN/RANKINCYKELN

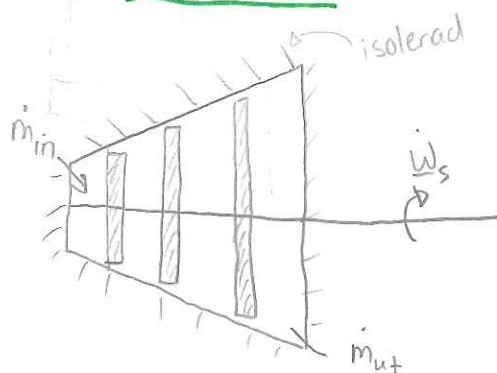


Turbin och pump är "nya" komponenter

Hur beskrivs de termodynamiskt?

E.L. 2.12
3.9
3.12

TURBIN



Förutsättning:

- steady state
- $\dot{Q} = 0$

Energi balans $0 = \dot{m} h^{in} - \dot{m} h^{ut} + \dot{W}_s \Rightarrow \boxed{\dot{W}_s = \dot{m} \Delta h}$

Entropi balans $0 = \dot{m} s^{in} - \dot{m} s^{ut} + \dot{S}_{gen}$
om ideal, så $\Delta S = s^{ut} - s^{in} = 0$

I verkligheten har vi förluster

Avvikelse från idealt förlopp beskrivs med en verkningsgrad,

$\eta_{\text{turb}} \leftarrow$ värdet mäts upp för resp utrustning
fås från leverantör

Def

$$\eta_{\text{turb}} = \frac{\text{levererat arbete (verklig)}}{\text{levererat arbete (idealt förlopp)}} = \frac{-\dot{W}_s(\text{verklig})}{-\dot{W}_s(\text{idealt})} = \frac{\dot{m} \Delta H_{\text{verklig}}}{\dot{m} \Delta H_{\text{idealt}}} = \frac{H^{ut} - H^{in}}{H_{\text{ideal}}^{ut} - H^{in}}$$

För idealt: $S^{ut} = S^{in}$ ($\Delta S = 0$)

Dessutom $p_{\text{idealt}}^{ut} = p_{\text{verklig}}^{ut}$

BERÄKNINGSGÅNG (ALLMÄN)

för $\dot{W}_{s, \text{turb}} \leftarrow$

(gäller även om vi inte har
idealgas och vattenånga är inte särskilt idealt)

Givet (vanligtvis) p^{in} , T^{in} , p^{ut} , η_{turb} och arbetsmedium
(vanligast vatten/vattenånga)

a. H^{in} eller S^{in} fås ur tabell
eller diagram (t.ex. E.L. app E.7)

b. Beräkna tillståndet efter ideal expansion

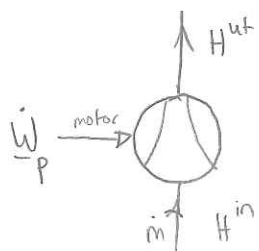
$$p'^{ut} = p^{ut} \text{ och } S'^{ut} = S^{ut} \quad (' \text{ betecknar ideal})$$

tabell/diagram $\Rightarrow H'^{ut}$

c. Beräkna verklig entalpiändring med hjälp av verkningsgrad
 $\Delta H = \eta_t (H'^{ut} - H^{in})$ (- samma inlopp för idealt som verkligt)

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

PUMP

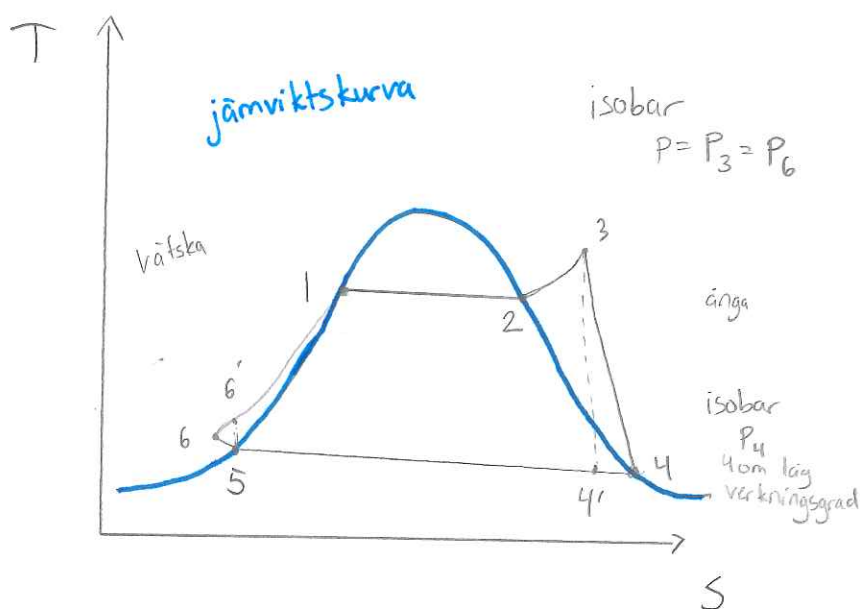


I princip samma ekvationer som för en turbin

men $\eta_p = \frac{\dot{W}_{ideal}}{\dot{W}_{reell}} = \frac{\Delta H_{ideal}}{\Delta H_{verklig}}$ eftersom $0 < \eta < 1$

I praktiken $|\dot{W}_{pump}| \ll |\dot{W}_{turbin}|$
 ↗ ofta försumbar

Cykeln i TS-diagram



6 → 3 isobar
 3 → 4' isentrop
 4 → 5 isobar
 5 → 6 isentrop
 4' → 4 mha η_{turb}
 6' → 6 mha η_{pump}

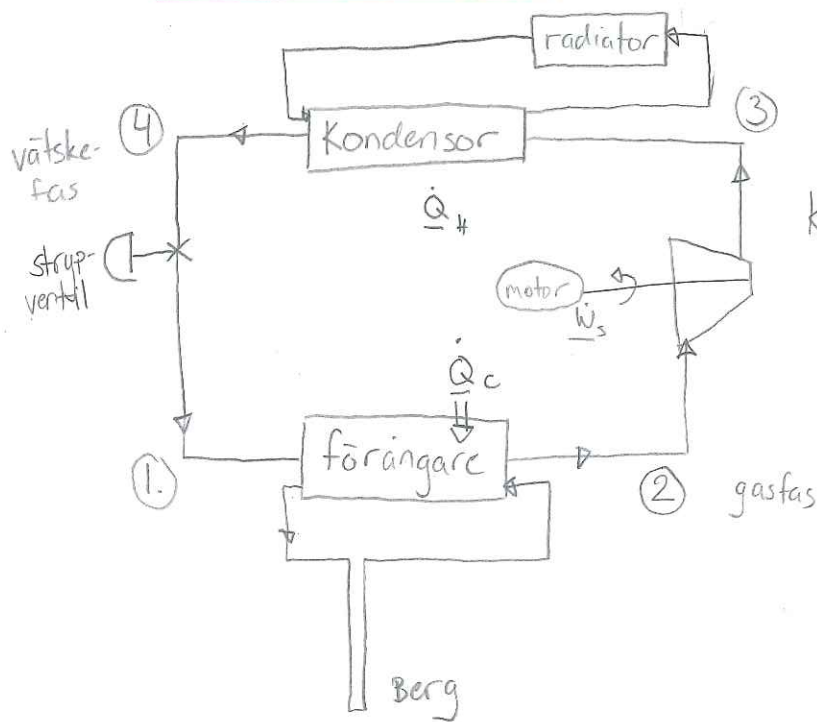
(vätska, $T_r < 0,75$) $\Rightarrow H_6' - H_5 \approx V_5(P_6 - P_5)$ bra approximation

Cykeln verkningsgrad

$H_6 \approx H_5$ oftast också ok

$$\eta = \frac{\text{netto utfört arbete}}{\text{tillfört värme}} = \frac{-\dot{W}_{s,turbin} - \dot{W}_{s,pump}}{\dot{Q}_H}$$

VÄRMEPUMP



kompressor (båklängesturbin)
hög tryck, gasfas (oftast)

1 → 2 isobar
2 → 3' isentrop
3 → 4 isobar
4 → 1 isentalp (strypventil $\Delta H = 0$)

Energilanser

Kondensator $\dot{Q}_H = \dot{m} (H_4 - H_3)$

Förångare $\dot{Q}_C = \dot{m} (H_2 - H_1)$

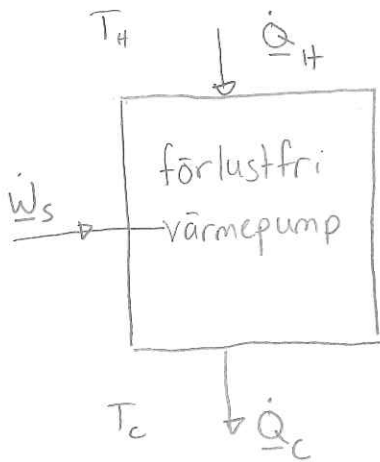
Kompressor $\dot{W}_S = \dot{m} (H_3 - H_2)$

Strypning $H = \text{konstant} \Rightarrow H_1 = H_4$

Godhetstal (coefficient of performance, COP)

$$\begin{aligned} \text{COP}_{\text{värmepump}} &= \text{COP}_{\text{HP}} = \frac{\text{levererat värme}}{\text{tillfört arbete}} = \frac{-\dot{Q}_H}{\dot{W}_S} \\ &= \frac{-\dot{m} (H_4 - H_3)}{\dot{m} (H_3 - H_2)} = \frac{H_3 - H_4}{H_3 - H_2} \end{aligned}$$

Vad är max möjliga COP?



Energibalans: $0 = \dot{Q}_H + \dot{Q}_C + \dot{W}_s$
 $\Rightarrow \dot{W}_s = -\dot{Q}_H - \dot{Q}_C$

Entropibalans: $0 = \frac{\dot{Q}_H}{T_H} + \frac{\dot{Q}_C}{T_C} + \dot{S}_{gen}$
 $\Rightarrow \frac{\dot{Q}_C}{\dot{Q}_H} = -\frac{T_C}{T_H}$
 $\dot{S}_{gen} \xrightarrow{\text{förlustfri}}$

$$COP_{HP, max} = \frac{-\dot{Q}_H}{\dot{W}_s} = \frac{-\dot{Q}_H}{-\dot{Q}_H - \dot{Q}_C} = \frac{1}{1 + \frac{\dot{Q}_C}{\dot{Q}_H}} = \frac{1}{1 - \frac{T_C}{T_H}}$$

$$\Rightarrow \boxed{COP_{HP, max} = \frac{T_H}{T_H - T_C}}$$

I boken behandlas "tvillingen" kylmaskin istället
Skillnaden: kylan är det nyttiga

$$COP_{kylm} = \frac{\dot{Q}_C}{\dot{W}_s} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \quad (\text{EL kap 4.4})$$

TERMODYNAMIK

8/9

Nikola Markovic

FÖRELÄSNING 6

Entropi

- mikro $S = k_B \ln P$
- makro $dS =$
- spontana processer: $\Delta S > 0$
går mot jämvikt
- reversibla processer: ändring i infinitesimala steg
systemet i jämvikt under processen
- några entropiändringar:
 - cykelprocesser: $\Delta S = 0$ (S tillståndsfunktion)
 - reversibel adiabatisk process ($Q=0$): $\Delta S = 0$
 - reversibel fasomvandling (T, P): $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$
 $dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP = dQ - PdV + PdV + VdP$
 $= dQ + VdP = dQ$

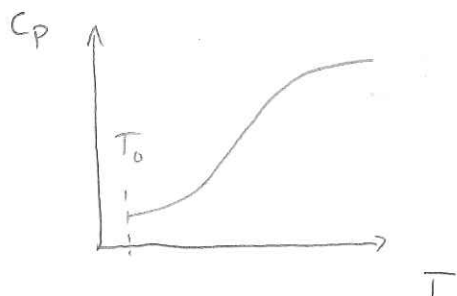
SOBAR ENTROPIÄNDRING

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

$$\underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P}_{C_P} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

$$S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT$$

Om vi känner $C_P(T)$ kan vi beräkna $S(T)$



Om data saknas under $T=T_0$
kan Debyes T^3 -lag användas

$$C_p = a T^3 \quad \text{då } T \rightarrow 0$$

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

Tredje huvudsatsen

$S \rightarrow 0$ då $T \rightarrow 0$

för en perfekt kristall

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT + \underbrace{\sum_i \frac{\Delta H_i}{T}}_{\text{fasomvandlingar}}$$

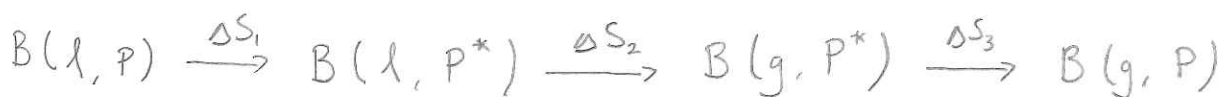
"Moentropier" vid $P^\circ = 1 \text{ bar}$, ofta tabellerade vid 25°C

FASOMVANDLINGAR VID JÄMVIKT

$B(l, P) \rightarrow B(g, P)$, vid aktuellt T är $P^* = P^{\text{sat}} \neq P$
 P^{sat} - jämviktstrycket vid aktuellt T

Välj en reversibel väg

beräkna ΔS vid (T, P)



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

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

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T} \quad (\text{jämvikt})$$

$$\Delta S_3 = S(P) - S(P^*) = -R \ln\left(\frac{P}{P^*}\right) \quad (\text{ideal gas})$$

Partiella derivator

Ex $U = U(V, T)$, konstant V

$$\left. \begin{array}{l} T_1 = U(T_1) \\ T_2 = U(T_2) \end{array} \right\} \frac{\partial U}{\partial T} \approx \frac{U(T_2) - U(T_1)}{T_2 - T_1}$$

$$T_1 = T ; T_2 = T + dT$$

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

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

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

dU och dH (slutet system)

rep

1:a HS $dU = dQ + dW$

Rev EC-arbete : $dW = -P dV$

$$\Rightarrow dU = dQ - P dV$$

2:a HS, rev process : $dS = \frac{dQ}{T}$

Def: $H = U + PV$

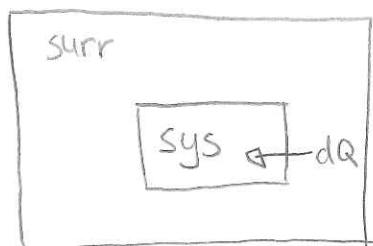
$$dH = dU + P dV + V dP =$$

$$= dQ - P dV + P dV + V dP =$$

$$= dQ + V dP =$$

$$T dS + V dP$$

FUNKTIONERNA A OCH G



temp T

$$dS_{\text{surr}} = - \frac{dQ}{T}$$

Spontan process: $d(S + S_{\text{surr}}) \geq 0$

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

$$dU = dQ - PdV$$

konst T, V

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

$$-TdS + dU \leq 0$$

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

$$dH = dQ - PdV$$

konst T, P

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

$$-TdS + dH \leq 0$$

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

$$A \equiv U - TS$$

Helmholtz funktion

$$dA_{T,V} \leq 0$$

A och G är tillståndsfunktioner

$$G \equiv H - TS$$

Gibbs funktion

$$dG_{T,P} \leq 0$$

tar hänsyn till entropiändring i omgivningen

$$dU, dH, dA, dG$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - TdS - SdT = TdS - PdV - TdS - SdT =$$

$$= -SdT - PdV$$

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT = TdS + VdP - TdS - SdT = \\ = VdP - SdT$$

"Naturliga" variabler: $U(S, V)$; $H(S, P)$; $A(T, V)$; $G(T, P)$

EN MAXWELLRELATION (av fyra)

$$dA = -SdT - PdV$$

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

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

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

Blandade andraderivator är lika

(om kontinuerliga partiella derivator)

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

"svår" att finna

"lätt" att finna

$$P = \frac{RT}{V} \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}$$

Notera

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV$$

Användning av Maxwell, ex

TRYCKBEROENDE HOS ENTALPI (IDEAL GAS)

$$dH = TdS + VdP$$

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

$$\text{Maxwell} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\text{ideal gas: } V = \frac{RT}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$$

TRYCKBEROENDE: REAL GAS

$$PV = RT + B(T)P \quad (\text{sammanfattning 1, 103})$$

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

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

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

$$\cancel{\frac{RT}{P}} + B - \cancel{\frac{RT}{P}} - T \frac{dB}{dT} \quad (\text{beror av } T)$$

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

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

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

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T &= -T \left(\frac{R}{P} + \frac{dB}{dT} \right) - P \left(-\frac{RT}{P^2} \right) = \\ &= -\frac{RT}{P} - T \frac{dB}{dT} + P \frac{RT}{P^2} = -T \frac{dB}{dT} \end{aligned}$$

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

alternativ: $H = U + PV$

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

$$\Delta(PV) = \Delta(RT) + \Delta(BP) = B \Delta P$$

ΔG (kondenserad fas)

$$dG = -SdT + VdP$$

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

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

$$RT \ln \frac{P_2}{P_1} + B \Delta P$$

(eller $\approx V(P_2 - P_1) = V \Delta P$)

MOLVOLYM

$$\left. \begin{aligned} \rho &= \frac{m}{V} \\ n &= \frac{m}{M} \end{aligned} \right\}$$

$$\rho = \frac{nm}{V} = \frac{M}{V/n} = \frac{M}{V} \Rightarrow V = \frac{M}{\rho}$$

Obs! M anges ofta i $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

ΔS , kondenseracl fas

ρ i kg/dm^3

$$\Delta S = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_P dP = - \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

$$\approx - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Delta P \quad (\text{liten})$$

$$= \alpha PV \Delta P$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{isobara expansionskoefficienten}$$

T-beroende (konst P)

$$\Delta X = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_P dT$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P \quad \text{Def}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T} \quad (C_P \text{ och } dH = TdS + VdP)$$

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

TERMODYNAMIK

13/9
Lennart Vamling

FÖRELÄSNING 7

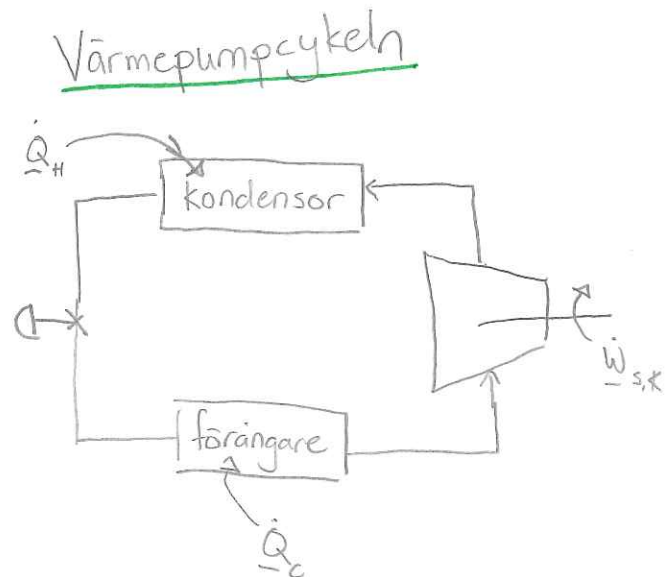
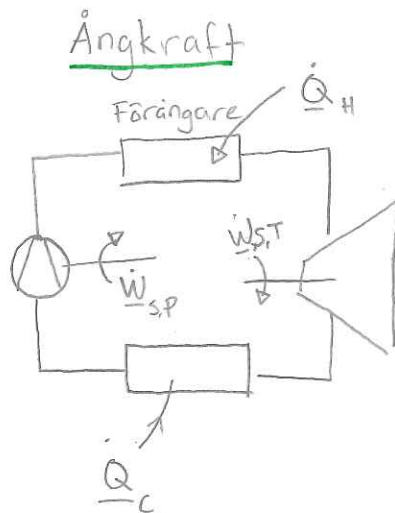
Innehåll

- ① Jämförelse ångkraft - värmepump
- ② Introduktion tillståndsekvation
- ③ Gasturbincykeln

①.①

TVÅFASCYKLER

- både vätska och ånga/gasfas



Tecken

	ångkraft	Värmepump
$\dot{Q}_H$	> 0	< 0
$\dot{Q}_C$	< 0	> 0
$\dot{W}_s$	turbin < 0 pump > 0 } netto < 0	> 0

Prestandamått

$$\eta = \frac{-\dot{W}_{s,T} - \dot{W}_{s,P}}{\dot{Q}_H}$$

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

↑
för värmepump

kylmaskin

$$COP_{kylm.} = \frac{\dot{Q}_C}{\dot{W}_s}$$

Syfte

värme $\rightarrow$ arbete

arbete $\rightarrow$ värme

Två typer av ångkraft

- Kondenskraftverk

ger så mycket el som
möjligt $\rightarrow$ kyl vid så låg
temp som möjligt

- Mottryckskraftverk (kraftvärme)

välj tryck/temp i kondensator
så att det går att använda
för att täcka ett
värmebehov (t.ex. fjärrvärme)

Carnotverkningsgrad

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{\text{prestanda} - \text{verkligt system}}{\text{prestanda} - (\text{teoretiskt}) - \text{förlustfritt system}}$$

$$\frac{\eta}{\eta_{\text{max}}} \rightarrow \left(1 - \frac{T_c}{T_H}\right)$$

$$\frac{\text{COP}}{\text{COP}_{\text{max}}} \rightarrow \frac{T_H}{T_H - T_c}$$

För värmepump mellan

$$0,5 \rightarrow 0,65$$

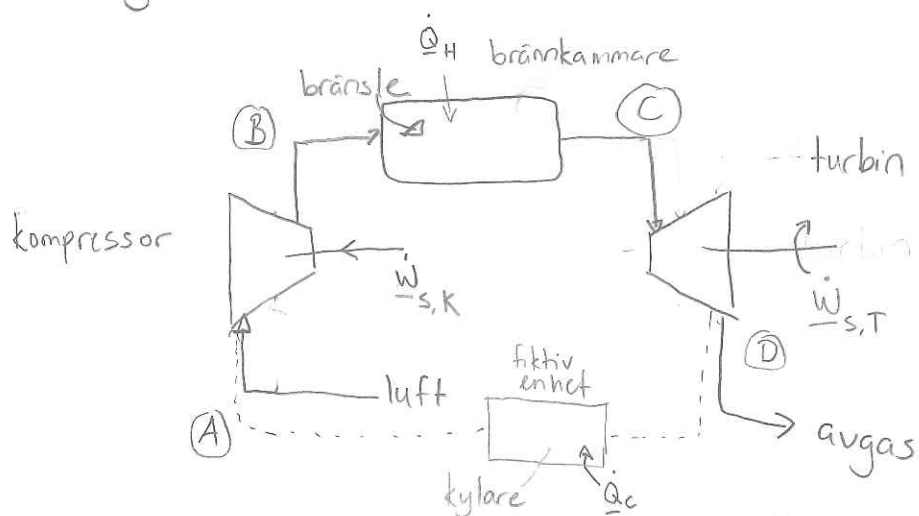
3.

GASTURBINCYKELN

E/L 4.15

(Brayton cycle)

Gasformigt arbetsmedium



Cykel? - Det går ju inte runt

För att enkelt kunna räkna på denna görs en approximation: "Air standard cycle"

- Arbetsmediet antas vara luft (och ideal gas)
- Antag att kretsloppet är slutet med en kylare placerad mellan turbinutlopp och kompressorinlopp
- (• Antag konstanta c_p)

A $\rightarrow$ B kompression - adiabatisk

B $\rightarrow$ C isobar

C $\rightarrow$ D expansion - adiabatisk

D $\rightarrow$ A isobar

idealgas
konstant c_p

$$\dot{W}_{s,K} = \dot{m} (H_B - H_A) = \frac{\dot{m} (H'_B - H_A)}{\eta_K} = \frac{\dot{m}}{\eta_K} c_p (T'_B - T_A)$$

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

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

Termisk verkningsgrad

$$\eta = \frac{-\dot{W}_{s,T} - \dot{W}_{s,K}}{\dot{Q}_H} = \frac{-\frac{C_p}{\eta_K} (T'_B - T_A) - C_p \eta_T (T'_D - T_C)}{C_p (T_C - T_B)}$$

Kan vi uttrycka med hjälp av tryck istället?

(vi har bara två trycknivåer, $P_B = P_A$, $P_C = P_B$)

$A \rightarrow B'$ och $C \rightarrow D'$ är isentropa processer

(ideal, adiabatisk $\Rightarrow \Delta S = 0$)

E/L 3.23

$$\Delta S^{ig} = C_p \ln \frac{T'_B}{T_A} - R \ln \frac{P_B}{P_A} = 0 \quad (\text{kompressorn})$$

$$\Rightarrow \ln \frac{T'_B}{T_A} = \frac{R}{C_p} \ln \frac{P_B}{P_A} = \ln \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{R/C_p}$$

$$\frac{T'_B}{T_A} = \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{R/C_p}$$

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

p.s.s.

$$\frac{T'_D}{T_C} = \left(\frac{P_D}{P_C} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{P_A}{P_B} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Om

$$\eta_K = \eta_T = 1 \Rightarrow (T_B = T'_B) \Rightarrow$$

$$\eta = - \frac{T'_B - T_A + T'_D - T_C}{T_C - T'_B} = \frac{T_C - T'_B}{T_C - T'_B} - \frac{T'_D - T_A}{T_C - T'_B} =$$
$$1 - \frac{T_C \left(\frac{P_A}{P_B} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - T'_B \left(\frac{P_A}{P_B} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{T_C - T'_B} = 1 - \left(\frac{P_A}{P_B} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

TERMODYNAMIK

15/9

Nikola Markovic

FÖRELÄSNING 8

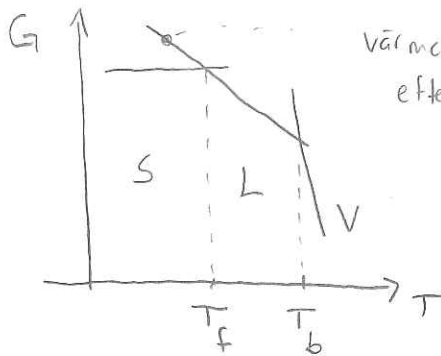
FASOMVANDLINGAR

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$S^V \gg S^L > S^S \quad (\text{entropin större i gas än vätska})$$

← "brantare lutning" $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$



värmekudde befinner sig här efter kokning. flytande är inte mest stabilt

FASREGELN

(EL s 16, 28)

$$F = C - P + 2 \quad \text{antalet frihetsgrader}$$

$\uparrow \quad \uparrow$
komponenter faser

Rent ämne: $C = 1$

enfas: $P = 1 \quad F = 1 - 1 + 2 = 2$ har två frihetsgrader

vi kan ändra tryck och temperatur (lite) oberoende av varandra utan att någon fasförändring sker

tvåfas $P = 2 \Rightarrow F = 1 - 2 + 2 = 1$

vi kan ändra tryck och temperatur utan att få fasförändring, men inte oberoende av varandra

vid trippelpunkten $F = 0$, kan inte ändra något utan förändring

KEMISK POTENTIAL

$$\underline{G} = \underline{G}(T, P, n)$$

$$d\underline{G} = \underbrace{\left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial T}\right)_{P,n}}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial P}\right)_{T,n}}_V dP + \underbrace{\left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial n}\right)_{T,P}}_{\mu} dn$$

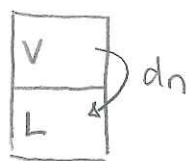
jämför $d\underline{G} = -S dT + V dP + \mu dn$

Kemisk potential (generellt)

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

för rent ämne $\mu = \underline{G}$

FASJÄMVIKT



T, P konstant

$$\underline{G} = \underline{G}^L + \underline{G}^V$$

$$d\underline{G} = d\underline{G}^L + d\underline{G}^V = 0 \text{ vid jämvikt}$$

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

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

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

$$\Rightarrow \mu^L = \mu^V \text{ eller } \underline{G}^L = \underline{G}^V \text{ vid jämvikt}$$

Ändring av (T, P) vid jämvikt



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

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

$$-S^\alpha dT + V^\alpha dP = -S^\beta dT + V^\beta dP$$

$$(V^\alpha - V^\beta) dP = (S^\alpha - S^\beta) dT$$

$$\Delta V dP = \Delta S dT$$

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

Clapeyrons ekvation

$$G = H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (T = \text{konst})$$

$$\Delta G = 0 \Rightarrow \quad (\text{vid jmv})$$

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

används för att
skriva om Clapeyron
till

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

SMÄLTNING

("fusion")

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T \Delta_{\text{fus}} V}$$

Jämvikt (T_i, P_i)

Antar att ΔH och ΔV beror svagt av T och P

$$dP = \underbrace{\frac{\Delta_{\text{fus}} H}{\Delta_{\text{fus}} V}}_C \frac{1}{T} dT$$

$$\int_{P_i}^P dP = C \int_{T_i}^T \frac{dT}{T}$$

$$P - P_i = C \ln \frac{T}{T_i}$$

Taylorutvecklar

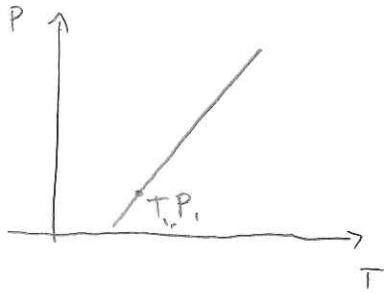
$$\ln \frac{T}{T_i} = \ln \left(\frac{T_i + T - T_i}{T_i} \right) = \ln \left(1 + \underbrace{\frac{T - T_i}{T_i}}_x \right) \approx x - \frac{1}{2} x^2 + \dots$$

$$\ln \frac{T}{T_i} \approx \frac{T - T_i}{T_i}$$

approximerar försumbara

$$P - P_i \approx C \frac{T - T_i}{T_i}$$

$$P \approx P_1 + \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_1 \Delta_{\text{fus}} V} (T - T_1)$$



$\Delta_{\text{fus}} V$ liten $\Rightarrow$ brant linje

ÅNGBILDNING (vaporization)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T \Delta_{\text{vap}} V}$$

$$\Delta_{\text{vap}} V = V^v - V^l \approx V^v \approx \frac{RT}{P}$$

(approximationer)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \Delta_{\text{vap}} H}{RT^2}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT^2} dT$$

Antag att $\Delta_{\text{vap}} H \propto$ konstant

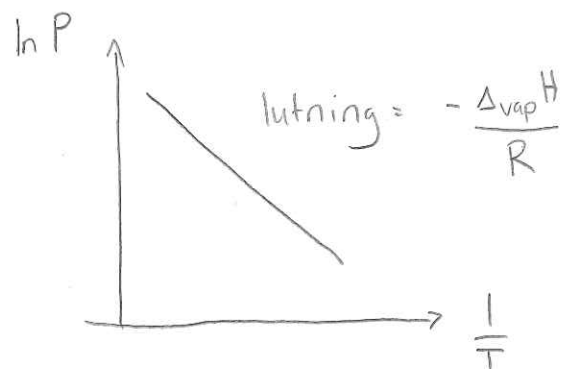
$$\int_{P_1}^P \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \int_{T_1}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$[\ln P]_{P_1}^P = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{T_1}^T$$

$$\ln \frac{P}{P_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)$$

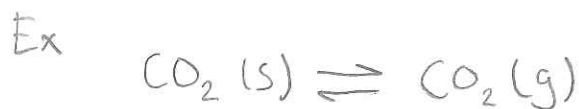
Jämvikt vid (T_1, P_1) känd

$$\ln P = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT} + C$$



Notera: $\frac{d \ln P}{d(1/T)} = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R}$ (E.L. s 260)

SUBLIMERING



Clausius - Clapeyron!

$$\Delta_{\text{sub}} H = \Delta_{\text{fus}} H + \Delta_{\text{vap}} H$$

SMÄLTPUNKTENS TRYCKBEROENDE

$$dG = -SdT + VdP$$

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

dvs $dG = VdP$ (konstant T)

ofta $V^L > V^S$

G^L ökar mer G^S

$\Rightarrow T_f$ ökar med trycket

Undantag

Vatten $V^L < V^S$ dvs tvärtom! (smf 2 s 8)

Tryckberoende hos G - FUGACITET

$$dG = -SdT + VdP = VdP \quad (\text{om } T = \text{konst})$$

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

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

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

$$dG = ZRT \frac{dP}{P} = RT d \ln f \quad - \text{definition av fugacitet, } f$$

$$dG - dG^g = RT d \ln f - RT d \ln P$$

$$d(G - G^g) = RT d (\ln f - \ln P) \\ = RT d \ln \frac{f}{P}$$

differentialekvation $\rightarrow$ integrerar

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

$$\frac{1}{RT} \left([G(P_2) - G^g(P_2)] - \underbrace{[G(P_1) - G^g(P_1)]}_{\rightarrow 0} \right) = \ln \frac{f(P_2)}{P_2} - \ln \underbrace{\frac{f(P_1)}{P_1}}_1$$

Låt $P_1 \rightarrow 0$, $P_2 = P$

$$\frac{1}{RT} (G - G^g) = \ln \frac{f}{P} = \ln \varphi$$

φ = fugacitetskoefficienten $\varphi = \frac{f}{P}$

Flera komponenter ($C > 1$)

$$C=1: d\underline{G} = - \underline{S} dT + \underline{V} dP + \mu dn$$

$$C>1: d\underline{G} = - \underline{S} dT + \underline{V} dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

kemisk potential - partiell molär fri energi

$$\text{Fasjämvikt: } \mu_i^L = \mu_i^V$$

Tolkning av μ_i : Ändring av $\underline{G}$ då en mol "i" sett till en mycket stor mängd blandning

(μ_i beror av sammansättningen)

GENERELLT OM PARTIELLA MOLÄRA STORHETER

storhet $\underline{M}$:

$$\bar{M}_i = \left(\frac{\partial \underline{M}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$\underline{M} = \sum_i \bar{M}_i \cdot n_i$$

Ex

G (binärt system)

$$\underline{G} = \bar{G}_1 n_1 + \bar{G}_2 n_2 = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$$

Ex

$\underline{V}$ (binärt, t.ex. etanol/vatten)

$$\underline{V} = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2$$

$$\begin{cases} X_{\text{H}_2\text{O}} = 1 & (\text{rent vatten}) \\ \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \end{cases}$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \quad (\text{ren etanol})$$

$$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

TERMODYNAMIK

20/9
Lennart Vamling

FÖRELÄSNING 9

Innehåll

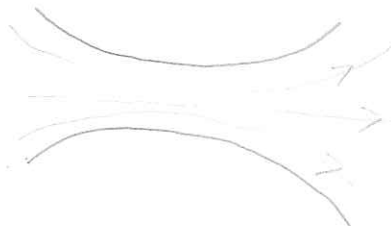
- ① Cykler med idealgas som arbetsmedium (forts)
- ② Vad är en polytrop?
- ③ Användning av tillståndsekvationer för att beräkna ΔU , ΔH , ΔS ...

Tydliggörande

Throttle - strypventil
strykning, reglerar ett tryck eller flöde



Nozzle - munstycke (noggrann utformning)
syfte: omvandla högt tryck till hög hastighet



Cykels verkningsgrad

$$\eta = \frac{\text{netto utfört arbete}}{\text{tillfört "dyrt" värme}} = \frac{-W_{12} - W_{34}}{Q_H (= Q_{23})}$$

Gör en energibalans över alla delstegen (hela systemet)

$$0 = Q_{23} + Q_{41} + W_{12} + W_{34} \Rightarrow$$

$$-W_{12} - W_{34} = Q_{23} + Q_{41}$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{Q_{23} + Q_{41}}{Q_{23}} = 1 + \frac{C_v(T_1 - T_4)}{C_v(T_3 - T_2)}$$

kan ofta approximeras $\approx$ lika

Har skall vi utnyttja att vi känner V_1 och V_2 ?

Ekv. 3.23 ($\Delta S = 0$) $\Rightarrow$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma/C_v}$$

$$\left[\frac{\gamma}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_p} = \gamma - 1 \right]$$

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_4}{V_3} \right)^{\gamma-1}$$

$$\eta = 1 + \frac{T_1 - T_3 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}}{T_3 - T_1 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}} = 1 + \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \frac{T_1 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} - T_3}{T_3 - T_1 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}}$$

-1

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

DIESEL CYKELN

förbättring av Otto cykeln, vill ha hög verkningsgrad och
låg bränsleförbrukning

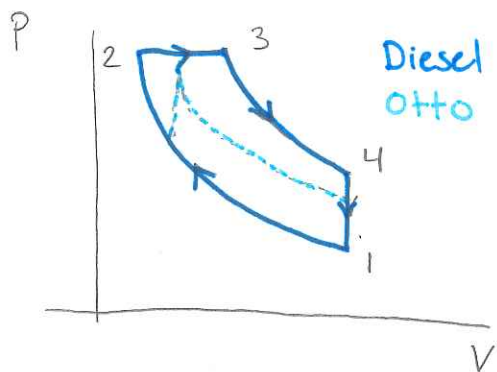
1 → 2 isentrop kompression

skiljer sig
från Otto

2 → 3 isobar expansion

3 → 4 isentrop expansion

4 → 1 isokor kylning



②

POLYTROP

Alla olika begrepp så som isokor, isobar osv.
kan skrivas som

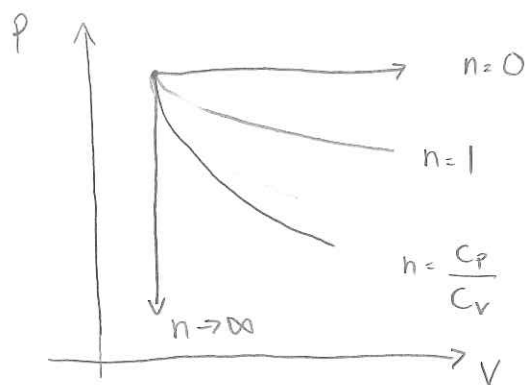
$$P \cdot V^n = \text{konstant} \quad (\text{idealgas})$$

$$n = 0 \rightarrow \text{isobar}$$

$$n = 1 \rightarrow RT \text{ konstant} - \text{isoterm}$$

$$n = \frac{C_p}{C_v} \rightarrow \text{isentrop (adiabatisk, reversibel} \rightarrow S \text{ konstant)}$$

$$n \rightarrow \infty \rightarrow \text{isokor}$$



Alla termer som kan skrivas på detta sätt ($PV^n = \text{konstant}$) kallas med ett gemensamt namn för polytrop

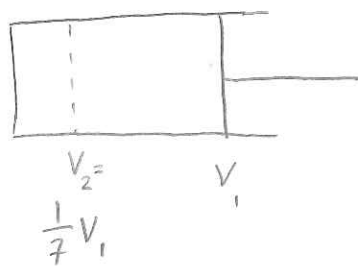
n - polytropexponent

ΔH , ΔS mm för idealgas - polytrop

se kompletterande kursmaterial
Data och diagram

3.

Exempel 7.2 E/L



$$P_1 = 0,08 \text{ MPa}$$

$$T_1 = (20 + 273,15) \text{ K}$$

reversibel, adiabaatisk
 $\Rightarrow \Delta S = 0$

Vad blir T_2 för en gas som inte är helt ideal?

Vi vet

$$PV = RT + aP$$

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{aP}{RT}$$

Allmänt

Låt M vara en tillståndsstorhet (U, H, S)

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

Antag att det är P_1, T_1 respektive P_2, T_2 vi känner

med idealgasberäkning: t.ex. $dU^{ig} = C_v^{ig} dT$

$$C_p \neq C_p^{ig} \quad C_v \neq C_v^{ig}$$

för låga tryck dock ungefär lika

mha en lång härledning går det att visa att för givet T och P och

$$\text{för } Z = f(T, P) \quad \left(= \frac{PV}{RT} = \frac{1}{V} \right)$$

$$\boxed{\frac{U - U^{ig}}{RT} = - \int_0^P T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P}} \quad \left(\text{E/L } \begin{matrix} 7.14 \\ 7.32 \end{matrix} \right)$$

7.22 - 7.25 ger övriga tillståndändringar

Om T och V givna och $Z = f(T, P)$

7.27 och 7.28

Om $Z = f(T, P) \rightarrow$ kapitel 7.6

Ex 7.2 forts

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

alternativt

$$Z = 1 + \frac{aP \overbrace{V_f}^1}{RT} \Rightarrow$$

$$Z = 1 + a f Z$$

$$Z = \frac{1}{1 - a f} \Rightarrow Z = f(f)$$

Vi känner V_1 , V_2 och T_1

$\Rightarrow$ enklast att använda konstant T, V

$$0 = S_2 - S_1 \quad (\text{isentrop})$$

$$= \underbrace{(S - S^{ig})_{TV,2}}_{E/L \ 7.28} + (S_2^{ig} - S_1^{ig}) - \underbrace{(S - S^{ig})_{1,TV}}_{1,TV}$$

$$7.28 \quad \frac{S - S^{ig}}{R} = \int_0^f \left[\underbrace{-T \frac{\partial Z}{\partial T}}_{=0} \bigg|_f - (Z - 1) \right] \frac{df}{f}$$

$$Z - 1 = \frac{1}{1 - af} - \frac{1 - af}{1 - af} = \frac{af}{1 - af} \Rightarrow$$

$$S - S^{ig} = -R \int_0^f \frac{af}{1 - af} \frac{df}{f} = R \ln(1 - af)$$

$$E/L \quad 3.23 \Rightarrow \Delta S^{\text{ig}} = C_v^{\text{ig}} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

↓
givet i uppgiften = 32 J/molK

$$\Delta S = 0 = R \ln(1 - a p_2) + C_v^{\text{ig}} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln\left(\frac{1}{7}\right) - R \ln(1 - a p_1) \quad \nearrow V_2/V_1 \text{ känt}$$

T_1 känt. Vi behöver p_1 och p_2

Använd tillståndsfunktion

$$p = \frac{1}{V} = \frac{P}{RT + ap} \Rightarrow p_1 \quad p_2 = 7 p_1 \quad (V_2 = \frac{V_1}{7})$$

$$\Rightarrow \underline{T_2 = 490,8 \text{ K}}$$

Men om vi räknat som idealgas?

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

TERMODYNAMIK

22/9

Lennart Vamling

FÖRELÄSNING 10

Tema

Beräkning av fäsjämvikter, framförallt gas-vätska

- ① För rent ämne E.L kap 8
- ② För så kallad ideal blandning E.L kap 9

Kriterium för jämvikt

liquid
vätskefas

$$f^L = f^V \text{ — vapor gasfas} \quad (8.27)$$

f^V - hur få tag på ett värde?

(för idealgas lätt, samma sak som trycket)

i). om virialekvationen är giltig

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT}$$

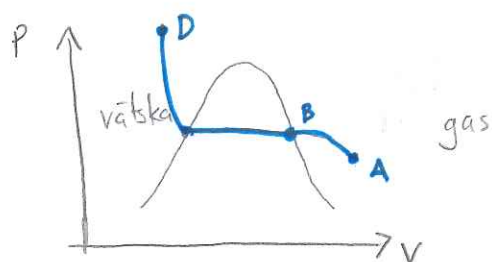
använd 8.23

$$\ln \underbrace{\frac{f}{P}}_Y = \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP = \int_0^P \frac{BP}{RT+P} dP = \frac{BP}{RT}$$

ii) om Peng-Robinson "giltig" idealgas då $B=0$, ger $\ln \frac{f}{P} = 0$ och $f=P$

$$\ln Y = f(Z, A(P,T), B(P,T))$$

f^L fugacitet för vätskefasen



A - beräknat värde från tidigare

vill hitta ett uttryck för fugaciteten i D

B och C är i jämvikt $\Rightarrow$

$$f^C = f^B$$

(B på gassidan, C på vätskesidan)

f^C kan fås $= f^B$ och f^B kan beräknas

med hjälp av gasfasekvation

Hur få skillnad f^D och f^C ?

Använd 8.19 (definition av fugacitet)

$$\Rightarrow RT d \ln f = V dP$$

integrera från $f^C = f^{sat}$ till f^D { sat = saturated = mättad (= vid jämvikt) }

$$RT \ln \frac{f^D}{f^{sat}} = \int_{P^{sat}}^{P^D} V dP \quad (8.34)$$

Antag $V \approx V^{L, sat}$ konstant $\Rightarrow$

$$\frac{f}{f^{sat}} = \exp \underbrace{\frac{V^L (P - P^{sat})}{RT}}_{\text{Poynting correction}}$$

≈ 1 vid rumstemperatur, normala tryck

Om Peng-Robinson giltig kan även den användas för att direkt beräkna f^D på samma sätt som för gasfas, MEN med

$$Z = \underline{Z}^L (\neq Z^V)$$

för fast fas

s-solid $\frac{f^s}{f^{sat}} = \exp \left[\frac{V^s (P - P^{sat})}{RT} \right]$ (8.39)

Beräkningsgång för att få fram ångtryck (P^{sat}) med P-R

1/. T givet, gissa P (t.ex. 8.11) → hygglig approx

2/. Finn 3 reella rötter till E.L 6.25 } ⇒
(om det inte går, sök nytt P)

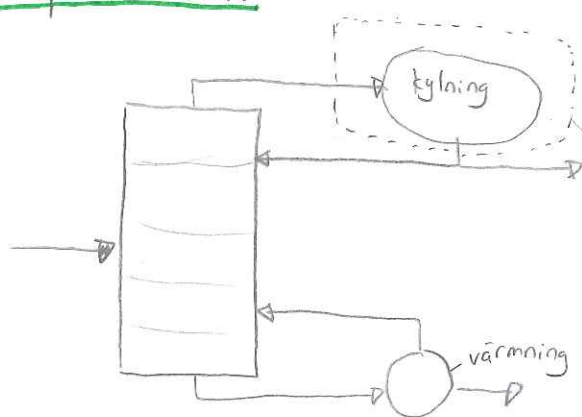
minsta roten är Z^L , största är Z^V

3/. Beräkna (med 8.31) $f^L - f^V$

4/. Om $\neq 0$, gissa nytt P, annars klart
 Z^L , Z^V , och P^{sat} funna

2. BLANDNINGARS JÄMVIKT

Exempel 9.1.



destillations torn

gasström

23% propan

67% isobutan

10% n-butan

(mol %)

kylvätska

vätska

trycket är 0,8 MPa

Till vilken temperatur måste
vi kyla för att allt ska
bli vätska?

Om enbart

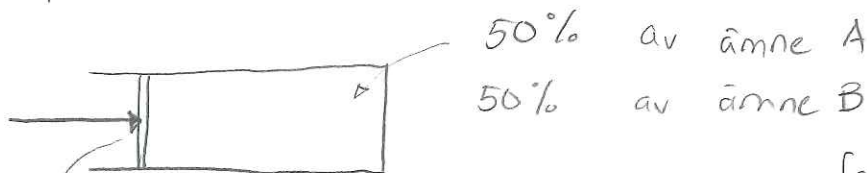
propan	291,4 K
isobutan	329,6 K
n-butan	342,6 K

propan, isobutan och n-butan $\rightarrow$ närbesläktade ämnen

enbart små speciella blandningseffekter

$\Rightarrow$ ideal blandning

För att förstå bättre börjar vi med ett enklare exempel

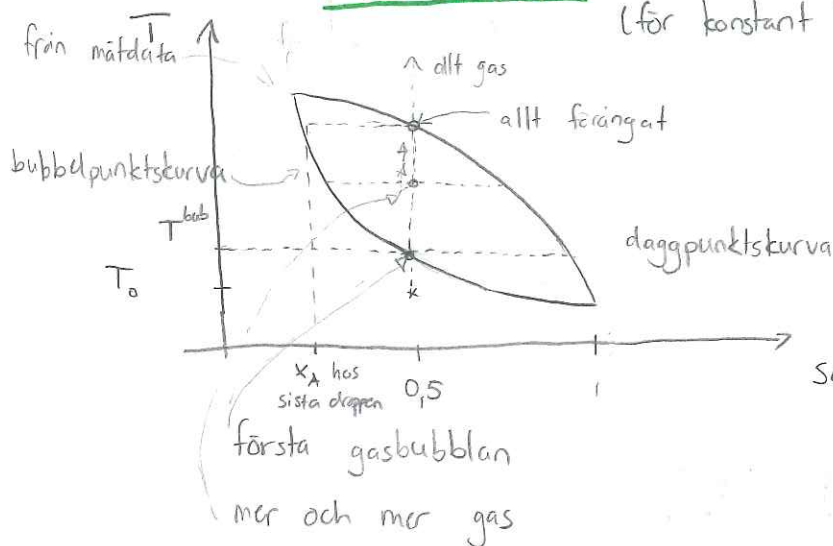


justera V så att $P = \text{konstant}$

från början - allt vätska
temp T_0

FASDIAGRAM

(för konstant P)



x = molandel i vätskefas

y = molandel i gasfas

Z = molandel totalt

Sammansättning x_A, y_A

	molfraktion	mängd
Vätskefas	x	L
Gasfas	y	V
Totalt	z	F

$$F = L + V$$

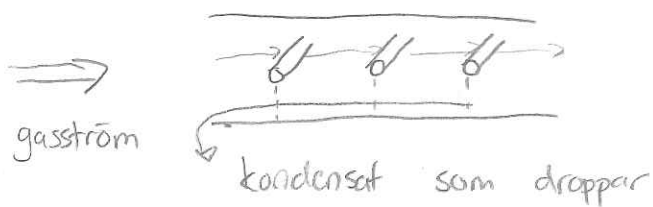
$$Z \cdot F = x_A \cdot L + y_A \cdot \overbrace{V}^{F-L}$$

$$\frac{L}{F} = \frac{Z_A - y_A}{x_A - y_A} \quad (9.1)$$

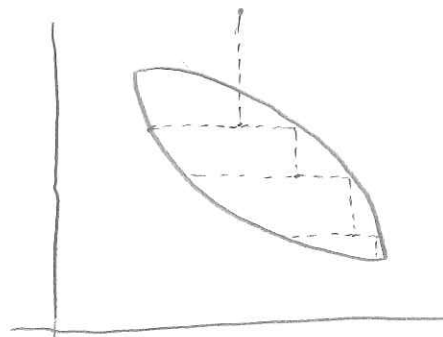
OBS

Förutsätter att "allt
är kvar i kolven"

$$\text{ångfraktion} \Rightarrow \frac{V}{F} = \frac{x_A - Z_A}{x_A - y_A}$$



ska tyta ner



när gasen träffar röret,
kondenserar, vätskan skiljs av,
det som är kvar är änga med annan
sammansättning, får inte samma
förhållande på slutet när allt är vätska

IDEAL BLANDNING

Likartade ämnen

Ingen speciell interaktion mellan ämnena

→ vi kan behandla varje komponent "för sig"

dvs ingen interaktion, vilket medför

- inget blandningsvärme
- ingen ändring av volym

$$H^{is} = \sum x_i H_i \quad (9.34)$$

(is = ideal solution)

$$(9.7) \quad \bar{H}_i^{is} = \left(\frac{\partial n H}{\partial n_i} \right) = H_i$$

↑
partiell molär storhet

$$n \cdot x_i = n_i$$

↑
antal mol

Allmän +

$$\Delta H_{mix} = H - \sum_i x_i H_i \quad (\text{def})$$

$$\Delta H_{mix}^{is} = 0$$

$$\Delta V_{mix} = V - \sum_i x_i V_i \quad (\text{def})$$

$$\Delta V_{mix}^{is} = 0$$

MEN (från 3.7)

$$\frac{\Delta S_{mix}^{is}}{R} = - \sum x_i \ln(x_i) \quad (9.40)$$

exakt för ideal gas
bra approx för övrigt

$$\frac{\Delta G_{mix}^{is}}{RT} = \frac{\Delta H_{mix}^{is}}{RT} - \frac{\Delta S_{mix}^{is}}{R} = \sum x_i \ln(x_i) \quad (9.41)$$

Allmänt

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

$$\sum \bar{G}_i x_i$$

μ_i - kemisk potential

fugacitet för ämne
 i , i en blandning
fugacitet för rent i :

$$\frac{\Delta G_{mix}}{RT} = \frac{1}{RT} \sum x_i (\mu_i - G_i) = \sum x_i \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} \quad (9.43)$$

$$\hat{f}_i^{is} = x_i f_i = y_i f_i \quad \text{Lewis/Randells regel} \quad (9.44)$$

(både vätske/gasfas)

Har vi nytta av detta?

jämvikt för blandning: $\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^L$

ideal blandning $\Rightarrow$

$$y_i \hat{f}_i^v = x_i \hat{f}_i^L$$

beräknas som för rena ämnen
 $\varphi_i^{sat} P_i^{sat}$ Poynting ≈ 1

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

för "låga" tryck ($< 1 \text{ MPa}$) så
 $\varphi_i^{sat} \approx \varphi_i^v \Rightarrow$

$$y_i P = x_i P^{sat}$$

Raoult's lag

Exempel 9.1 (igen)

Vi känner x_i och P

"allt vätska" den sista lilla gasbubblan

	p^{sat}	y_i
propan	1,27	0,36
isobutan	0,47	0,41
n-butan	0,35	0,04
		0,82

med gissat $T = 310\text{ K}$

$$y_i = \frac{x_i p_i^{sat}}{P}$$

men $\sum y_i \neq 1$?

Fel på temperaturgissningen $\rightarrow$ gissa ny T

$T = 320\text{ K}$

	p^{sat}	y_i
propan	1,60	0,46
isobutan	0,63	0,53
n-butan	0,46	0,06
		1,05

Gissning $318\text{ K} \Rightarrow \sum y_i = 0,998$

Ungefär 318 K behöver gasströmmen kylas ner till för att allt ska bli vätska

Kallas för bubbelpunktsberäkning

TERMODYNAMIK

27/9

Lennart Vamling

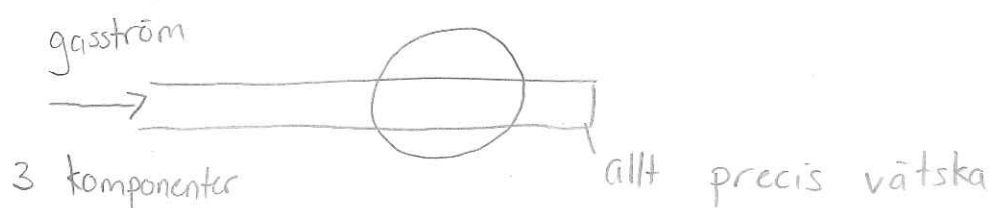
FÖRELÄSNING II

Innehåll

Jämvikt

- Bubbel- och daggpunktsberäkning
- Exempel - fuktig luft
- Blandningsregler

BUBBELPUNKTSBERÄKNING



bubbelpunkt

- jämvikt mellan vätska och gas i en mycket liten bubbla $\rightarrow x_i = z_i$

känt x_i och P

sökt y_i och $T \Rightarrow 3+1$ obekanta

$$\hookrightarrow \sum y_i = 1 \quad (1 \text{ villkor})$$

jämviktsvillkor

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad \text{allmänt} \quad (1 \text{ villkor/komponent})$$

fugacitet för komponent i i en blandning

för ideal blandning

$$y_i \underbrace{\hat{f}_i^L}_{\varphi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} \cdot \text{Poynting}} = y_i \underbrace{\hat{f}_i^V}_{\varphi_i^V P} \quad \text{fugacitet för rent ämne } i$$

$$K_i = (\text{"jämviktskonstant"}) = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^{\text{sat}} p_i^{\text{sat}} (\text{poynting})}{\varphi_i^v p}$$

Vid normalt tryck
och temperatur

$$\varphi_i^{\text{sat}} \approx \varphi_i^v \text{ och } \text{poynting} \approx 1$$

$$\Rightarrow y_i p = x_i p_i^{\text{sat}}$$

(Raoult's lag)

fugacitetskoefficient
 $\varphi = \frac{f}{p}$

Beräkning

• Gissa T , beräkna/ta fram $p_i^{\text{sat}}(T)$.

beräkna y_i , kolla om $\sum y_i = 1$

(Raoult's lag)

Hur få fram $p_i^{\text{sat}}(T)$

1/ mätdata

2/ ångtryckskorrelation, t.ex. EL appendix E4

$$\log_{10} p^{\text{sat}} = A - \frac{B}{T+C}$$

3/ jämviktsberäkning för rent ämne med hjälp
av tillståndsekvation

4/ approximativt samband, t.ex. EL 8.11

Dagpunktsberäkning

Om istället y_i och T kända

x_i och p söka

$$\sum x_i = 1 = \sum \frac{y_i}{p_i^{\text{sat}}} p$$

$$\Rightarrow p = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{p_i^{\text{sat}}(T)}}$$

$$y_i \approx z_i$$

mycket gasfas, en liten
vätskedroppe i jämvikt
 $\Rightarrow$ dagpunktsberäkning

Exempel

FUKTIG LUFT

(torr luft) + vatten/vatteninga
ideal blandning

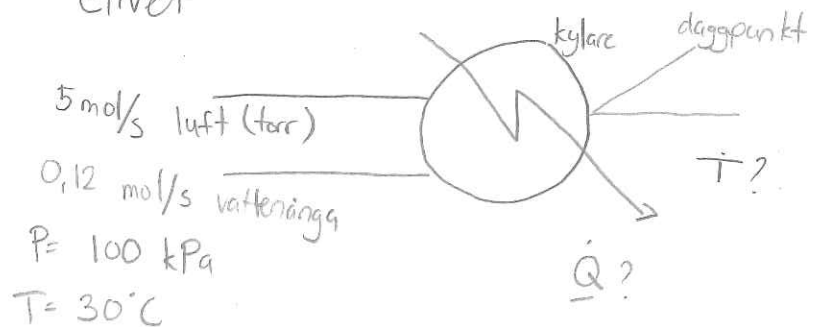
egentligen blandning,
men behandlas som
idealgas

$$M = 29 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

$$C_p \text{ givet} = 1005 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$$

a. Daggpunktsberäkning
hur långt kan vi kyla
innan första vätskedroppen
bildas?

Givet



Vatten = komponent 1

$$\text{Raoult's lag } y_i P = x_i P_i^{\text{sat}}$$

← funkar för vatten men
 N_2 och O_2 långt över
kritiskt tryck
 $\Rightarrow P_i^{\text{sat}}(30^\circ)$ finns ej

(Extrapolera ångtryckskurvan,
om inte så långt över
kritiskt tryck)

(Använd tillståndsekvation)

Men, just i detta fall vet vi att lösligheten
av luft i vatten är mycket låg $\Rightarrow$

$$x_2 \approx 0 \Rightarrow x_1 \approx 1$$

$$\text{Raoult's lag} \Rightarrow y_1 = \frac{x_1 P_i^{\text{sat}}(T)}{P}$$

$$y_1 = \frac{0,12}{0,12 + 5} = 0,0234 \quad \left(= \frac{F_1}{\sum F_i} \right)$$

(Vill veta temperaturen)

$$\Rightarrow P^{\text{sat}} = 2,34 \text{ kPa} \Rightarrow \text{ur tabell, } T = 20,0^\circ\text{C} \left(= \frac{y_i P}{1} \right)$$

Kylbehov

Energibalans

$$0 = \dot{m} H^{\text{in}} - \dot{m} H^{\text{ut}} + \dot{Q}$$

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

För ideal blandning

$$\dot{m} \Delta H = \sum \dot{m}_i \Delta H_i \quad (\text{EL 9.34})$$

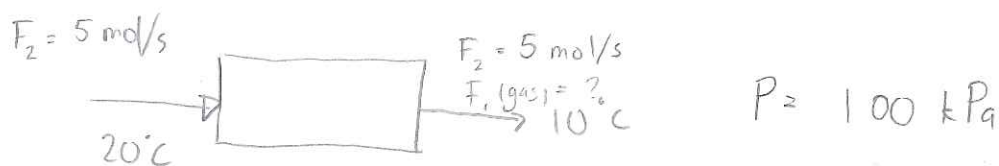
$$\dot{m}_2 \Delta H_2 = \dot{m} C_p \Delta T = -1423 \text{ W}$$

Vatten H_1^{in} (givet)

$$H_1^{\text{ut}} \text{ (mättad ånga, } 20^\circ\text{C, tabell)} \Rightarrow \dot{m} \Delta H_1 = -41,04 \text{ W}$$

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

b). $\dot{Q}$ för att kyla ytterligare 10°C ?



$$P_i^{\text{sat}}(10^\circ\text{C}) = 0,001228 \text{ MPa} \quad (\text{EL})$$

$$y_i = \frac{x_i P_i^{\text{sat}}}{P} = 0,01288$$

$$y_i = \frac{F_i}{F_1 + F_2}$$

$$\Rightarrow F_1(\text{gas}) = \frac{y_i F_2}{1 - y_i} = 0,0622 \text{ mol/s}$$

Hur mycket kondenserar?

$$F_1^v(\text{in}) - F_1^v(\text{ut}) = 0,12 - 0,0622 = 0,0578 \text{ mol/s}$$
$$\Rightarrow 1,04 \text{ g/s}$$

Vad är H för vatten i utflödet?

$$H_1^{\text{ut}} = q H_1^{v,\text{ut}} + (1-q) H_1^{L,\text{ut}}$$

ångfraktion $q = \frac{0,0622}{0,12} = 0,518$ vattenång

→ (tabell) $H_1^{\text{ut}} = 1325,2 \text{ kJ/kg}$ vatten + vattenång

$$\dot{m}_1 \Delta H_1 = 0,00216 (H_1^{\text{ut}} - H_1^{\text{in}}) = -2618 \text{ W}$$

massflödet

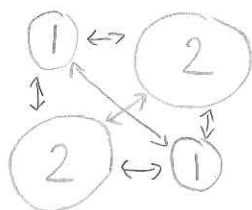
$$\dot{m}_2 \Delta H_2 = -1423 \text{ W (eftersom samma } \Delta T \text{ som i a)}$$

$$\underline{\dot{Q}} = -2618 - 1423 = -4041 \text{ W}$$

Men om blandningen inte är ideal, vad gör vi då?

→ $\begin{cases} \text{Tillståndsekvationer} \\ \text{Aktivitetsfaktorer} \end{cases}$

Vi behöver kunna räkna på en blandning



Virialekvationen

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT}$$

B - beskriver interaktion mellan molekyler

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}$$

två komponenter: $B = \underbrace{y_1^2 B_{11}}_{\text{för rent ämne 1}} + 2y_1 y_2 \underbrace{B_{12}}_{\text{speciellt för blandning}} + y_2^2 \underbrace{B_{22}}_{\text{för rent ämne 2}}$

Kan vi skatta B_{12} på

samma sätt som B för rent ämne?

$$B \propto (B^\circ + w B') \frac{RT_c}{P_c}$$

$$B_{12}(T) = (B^\circ + \underbrace{w_{12}}_{\text{speciellt}} B') \frac{RT_{c12}}{\underbrace{P_{c12}}_{\text{speciellt}}}$$

För att kunna göra skattningen behövs blandningsregler
för att få fram kritiska data

EL kap 10

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

interaktionsparameter

utan info om blandningen
→ antag ≈ 0

$$w_{12} = \frac{1}{2} (w_1 + w_2)$$

$$V_{c12} = \left(\frac{V_{c1}^{1/3} + V_{c2}^{1/3}}{2} \right)^3$$

$$Z_{c12} = \frac{1}{2} (Z_{c1} + Z_{c2})$$

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

Exempel 10.1

Sammansättning given

60% av (1) och 40% av ämne (2)

Vi söker volymiteten V för blandningen

$$\underbrace{Z}_{\frac{PV}{RT}} = 1 + \frac{BP}{RT}$$

$$\frac{PV}{RT}$$

$$V = \frac{RT}{P} + B \quad \text{använd skattningsmetoder och } k'_{12} = 0$$

$$V^{\text{mix}} = 12\,405 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

(T, P och ämnen kända i uppgiften)

$$V_1 = 12\,041$$

$$V_2 = 12\,773$$

Ideal blandning

$$V^{\text{is}} = y_1 V_1 + y_2 V_2 = 12\,334$$

$$V^{\text{mix}} - V^{\text{is}} = 71 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Att sätta $k_{12} = 0$ är inte samma sak som att anta ideal blandning

TERMODYNAMIK

29/9
Nikola Markovic

FÖRELÄSNING 12

Blandningar av ideala gaser

μ för ideal gas

$$dG = VdP = RT \frac{dP}{P} \quad (T = \text{konstant})$$

$$\int_{P^0}^P dG = RT \int_{P^0}^P \frac{dP}{P}$$

$$\underbrace{G(P)}_{\mu} - \underbrace{G(P^0)}_{\mu^0} = RT \ln \frac{P}{P^0}$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

för en ideal gas. (men ideala gaser interagerar inte, samma för blandning)

Blandning: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$ P_i - partialtrycket

$$P = \sum_i P_i \quad P_i = y_i P$$

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

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{y_i P}{P^0}$$

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

Ex

$$|n_A, T, P| n_B, T, P|$$

$\Downarrow$

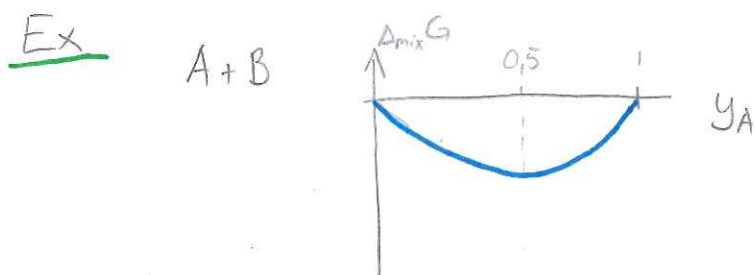
$$|T, P = P_A + P_B|$$

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

$$\Delta_{\text{mix}} G = \sum_i n_i \mu_i - \sum_i n_i \mu_i^* \quad \text{--- rent ämne}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G &= \sum_i n_i \left(\mu_i^\circ + RT \ln \frac{P y_i}{P^\circ} \right) - \sum_i n_i \left(\mu_i^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ} \right) = \\ &= RT \sum_i n_i \ln y_i = \left\{ y_i = \frac{n_i}{n} \right\} = \end{aligned}$$

$$= n RT \sum_i y_i \ln y_i < 0$$



Entropi

$$\Delta_{\text{mix}} S$$

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

$$dG = -SdT + VdP$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_i y_i \ln y_i > 0$$

Entalpi

$$\Delta_{\text{mix}} H$$

$$\text{Def } G = H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (T \text{ konstant})$$

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

Reala gaser

gör om tryck till fugacitet

$$P_i \rightarrow \hat{f}_i$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{P^\circ}$$

μ_i för flytande blandning

Binär blandning A, B



Jämvikt: $\mu_A(l) = \mu_A(g)$ ← ideal gas

$$\mu_A^* = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{P_A^*}{P^\circ} \quad (78)$$

Blandning

$$\mu_A(l) = \mu_A(g)$$

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{P_A}{P^\circ} \quad (79)$$

(79) - (78)

$$\mu_A - \mu_A^* = RT(\ln P_A - \ln P^\circ - \ln P_A^* + \ln P^\circ)$$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \frac{P_A}{P_A^*}$$

↑ ↖
 μ för A i μ för rent, flytande A
vätskeblandningen

Hur beror P_i av x_i ?

x_i - sammansättningen av vätskeblandningen

Från experiment

i) Raoults lag: $P_A = x_A P_A^*$

(blandningar av liknande molekyler)

ii) Henrys lag: $P_B = x_B h_B$

(fungerar bra då B löst i A)

Ideal vätskeblandning

Raoults lag gäller, dvs

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

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln(x_A) \quad \text{Def}$$

$\Delta_{\text{mix}} G$, $\Delta_{\text{mix}} S$, $\Delta_{\text{mix}} H$ som för idealgasfallet
(tolkning av H !)

Ideal utspädd lösning

Lösta ämnet följer Henrys lag

ICKE - IDEALA SYSTEM

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

aktivitet $a_i \equiv \exp \left[\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT} \right]$

μ_i^0 : μ_i för det valda standardtillståndet

Binära flytande blandningar

I/- standardtillstånd (A,B):

Rent ämne (T,P)

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \underbrace{\frac{P_A}{P_A^*}}_{a_A}$$

$$a_A = \frac{P_A}{P_A^*} = \gamma_A x_A$$

$$\text{om } x_A \rightarrow 1 \Rightarrow \gamma_A = 1$$

II/ Standardtillstånd lösningsmedel (A):

Rent ämne (T,P)

Standardtillstånd löst ämne (B):

Rent ämne (T,P) som följer Henrys lag
(hypotetiskt standardtillstånd)

$$x_B \rightarrow 0 \Rightarrow P_B \rightarrow x_B h_B$$

$$P_B = h_B \gamma_B x_B = h_B a_B$$

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \frac{P_B}{P_B^*} = \underbrace{\mu_B^* + RT \ln \frac{h_B}{P_B^*}}_{\mu_B^0} + RT \ln a_B$$

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

Exempel

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^*} = \gamma_i x_i \Rightarrow \gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{P_i}{x_i P_i^*}$$

$$P_A^* = 44,0 \text{ Torr} \quad P_B^* = 94,4 \text{ Torr}$$

$$x_A = 0,521 \rightarrow P_A = 30,5 \text{ Torr} \quad P = P_A + P_B$$

$$P_B = P - P_A, \quad P = 105,8 \text{ Torr}$$

$$a_A = \frac{P_A}{P_A^*} = 0,693$$

$$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{P_A}{x_A P_A^*} = 1,33$$

$$a_B = \frac{P_B}{P_B^*} = \frac{P - P_A}{P_B^*} = 0,798$$

$$\gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = 1,67, \quad x_B = 1 - x_A$$

$$b/. \quad P_A^{is} = x_A \cdot P_A^* = 22,9 \text{ Torr}$$

$$P_B^{is} = x_B \cdot P_B^* = (1 - x_A) P_B^* = 45,2 \text{ Torr}$$

$$P^{is} = P_A^{is} + P_B^{is} = 68,1 \text{ Torr}$$

slutsatser: ämnena tycker inte om varandra

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

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

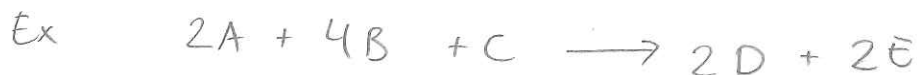
$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta_{mix} G &= n_A RT \ln \gamma_A x_A + n_B RT \ln \gamma_B x_B = \left\{ x_i = \frac{n_i}{n}, \quad n = n_A + n_B \right\} \\ &= n RT (x_A \ln \gamma_A x_A + x_B \ln \gamma_B x_B) \end{aligned}$$

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

$$\Delta_{mix} G = -742 \text{ J/mol} \quad \Delta_{mix} G^{is} = -1716 \text{ J/mol} \quad (\gamma_i = 1)$$

Jämför EL Eq (11.5)

Reaktioner



$$0 = -2A - 4B - C + 2D + 2E$$

$$0 = \sum_J \nu_J J$$

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

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

Reaktionsomsättning

(Jämför (100) i sammanfattning 2)

$$\xi = \frac{n_J(t) - n_J(0)}{\nu_J}$$



$$\xi = \frac{n_A(t) - n_A(0)}{-1} = \frac{n_B(t) - n_B(0)}{2}$$

vid $t=0$ $n_A = 3 \text{ mol}$ $n_B = 0$

$t=t$ $n_A = 1 \text{ mol}$ $n_B = 4 \text{ mol}$

$$\xi = \frac{1-3}{-1} = \frac{4-0}{2} = 2 \text{ mol}$$

$\xi > 0$: reaktionen går åt höger " $\longrightarrow$ "

Reaktionsriktning och jämvikt

$$dG = -S dT + V dP + \sum_J \mu_J dn_J$$

Konstant (T, P)

$$dG = \sum_j \mu_j dn_j = \left\{ \begin{array}{l} n_j(t) = n_j(0) + \nu_j \xi \\ dn_j = \nu_j d\xi \end{array} \right\} = d\xi \sum_j \nu_j \mu_j$$

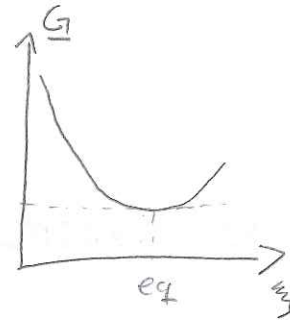
Spontan process: $dG < 0$

$\sum \nu_j \mu_j < 0 \Rightarrow d\xi > 0$, reaktionsriktning $\rightarrow$

$\sum \nu_j \mu_j > 0 \Rightarrow d\xi < 0$ $\leftarrow$

Jämvikt: $dG = 0$: $\sum_j \nu_j \mu_j = 0$

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_j \nu_j \mu_j$$



TERMODYNAMIK

6/10

Lennart Vamling

FÖRELÄSNING 13

Innehåll

- ① Aktivitetsfaktormodeller
- ② Gas-vätske-jämvikt - sammanfattande exempel
- ③ Jämförelse tillståndsekvation - blandningsregel med aktivitetsfaktormodell (exempel från lab)

① AKTIVITETSAKTORMODELLER

Idé: Låt oss modellera avvikelser (excess) från ideal blandning

Def $G^E = G - G^{is} =$ (11.3)

$$= \underbrace{(G - \sum x_i G_i)}_{\Delta G_{mix}} - \underbrace{(G^{is} - \sum x_i G_i)}_{\Delta G_{mix}^{is}}$$

Vi behöver veta hur $G^E \leftrightarrow \gamma_i$ (hur de hänger ihop)

kan skriva $\Delta G_{mix}^{is} = RT \sum x_i \ln x_i$ (9.41)

men vi har också att

$$G = \sum x_i \bar{G}_i = \sum x_i \mu_i \quad \text{— kemisk potential} \quad (9.8)$$

$$\Delta G_{mix} = \sum x_i (\mu_i - G_i) = (9.43) = RT \sum x_i \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i}$$

Definition aktivitetskoefficient

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}$$

Här: f_i för samma T och P som $\hat{f}_i$

$$\Rightarrow \frac{\hat{f}_i}{f_i} = x_i \gamma_i$$

$$\Rightarrow \Delta G_{\text{mix}} = RT \sum x_i \ln(\gamma_i x_i)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow G^E &= \Delta G_{\text{mix}} - \Delta G_{\text{mix}}^{\text{is}} = \\ &= RT \left(\sum x_i \ln(\gamma_i x_i) - \sum x_i \ln(x_i) \right) = \\ &= RT \sum x_i \ln \gamma_i \end{aligned}$$

Detta ger koppling till $\sum x_i \ln \gamma_i$, men går det att få direkt koppling för visst i ?

Använd att

$$\begin{aligned} \bar{G}_i^E &= \{\text{def}\} = \frac{\partial (\ln G^E)}{\partial n_i} = \frac{\partial (RT \sum n_i \ln \gamma_i)}{\partial n_i} = \\ &= RT \ln \gamma_i \end{aligned}$$

Exempel 11.4.

Binär blandning av ämne 1 och 2

$$\frac{G^E}{RT} = A \cdot x_A \cdot x_B$$

$\uparrow$ A-given konstant

x_i = molandel av ämne 1

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{G}_i^E}{RT} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{n^2 G^E}{n RT} \right)$$

$$= \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{A n_1 n_2}{n} \right) =$$

eftersom $n^2 x_1 x_2 = n_1 n_2$
 $(n \cdot x_i = n_i)$

$$= \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{A n_1 n_2}{n_1 + n_2} \right) = A \frac{n_2 (n_1 + n_2) - n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} =$$

$$= A \frac{n_2^2}{(n_1 + n_2)^2} = \boxed{A x_2^2}$$

p.s.s.

$$\boxed{\ln \gamma_2 = A x_1^2}$$

Antag att det finns mätdata i en punkt.

Går det då att få fram ett värde på A?

Ja, om det går att få fram γ_i för denna punkt

Antag gas-vätskejämviikt

T, P, x och y är uppmätta

Eftersom gas-vätskejämviikt,

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

$$y_i \hat{\varphi}_i^v P = x_i \gamma_i \hat{f}_i^L = x_i \gamma_i \varphi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} \underbrace{\exp \left(\frac{V_i^L (P - P_i^{\text{sat}})}{RT} \right)}_{\text{Poynting}}$$

↑ enligt def

Gasfasen $\approx$ ideal blandning $\Rightarrow$

$$\hat{\varphi}_i^v = \varphi_i^v$$

Låga tryck, normala temperaturer

$$\hat{\varphi}_i^v \approx \varphi_i^{\text{sat}}$$

$$\text{Poynting} \approx 1$$

$$\Rightarrow y_i P = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}$$

modifierade Raoult's lag

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

Det finns många olika aktivitetsfaktormodeller

En något mer utvecklad än Margules:

van Laar

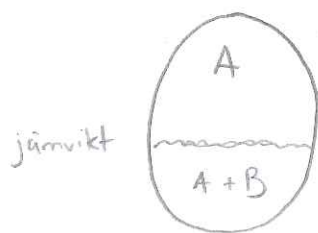
$$\frac{G^E}{RT} = \frac{A_{12} A_{21} x_1 x_2}{x_1 A_{12} + x_2 A_{21}} \quad (\text{EL 11.27})$$

A_{12}, A_{21} empiriska konstanter

2.

Exempel

gammal tenta



$$T = 330 \text{ K}$$

$$P = 150 \text{ kPa}$$

$$P_x^{\text{sat}}(330 \text{ K}) = 250 \text{ kPa}$$

$$P_B \approx 0 \Rightarrow y_A \approx 1$$

sökt

noggrant värde på x_A

Givet

i. $\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}$ B given för A i gasfas

ii. i vätskefasen

$$\frac{G^E}{RT} = A x_A x_B, \quad A = 0,5$$

iii. V i vätskefasen

$$V = V_A x_A + V_B x_B \quad V_A, V_B \text{ givna}$$

Enbart A i gasfasen $\rightarrow y_A = 1$

(ingen hatt eftersom rent A)

$$x_A = \frac{\varphi_A P}{\gamma_A \varphi_A^{\text{sat}} P_A^{\text{sat}} \exp \left[\frac{V_L (P - P_A^{\text{sat}})}{RT} \right]}$$

(*)

$$\text{Poynting} = \left\{ \left(V_L = V_L^A \right) \right\} =$$

$$= 0,9819$$

φ för virialekvationen gäller

$$\ln \varphi = \frac{BP}{RT}$$

$$\varphi_A = \exp \left(\frac{B P_A}{RT} \right) = 1,0333$$

$$\varphi_A^{\text{sat}} = \exp \left(\frac{B P_A^{\text{sat}}}{RT} \right) = 1,0562$$

Kvar att beräkna är γ_A

Margules ekvation $\Rightarrow$

$$\ln \gamma_A = A x_B^2 = A (1 - x_A)^2$$

Icke-linjär ekvation $\Rightarrow$ vi behöver iterera

Förenkla så långt som möjligt ($\Rightarrow$ Raoult's lag)

$$x_A^{\text{start}} = \frac{P}{P_A^{\text{sat}}} = \frac{150}{250} = 0,60$$

Första itereringen

$$x_A = 0,6 \quad (\text{startvärde})$$

$$\Rightarrow \gamma_A = 1,0803$$

sätt in i (*) ger $x_A = 0,552$

Andra itereringen

$$x_A = 0,552$$

$$\Rightarrow \gamma_A = 0,552$$

in i (*)

$$\Rightarrow x_A = 0,541$$

Vid gas-vätskejämvikter för blandningar och rena ämnen:

Använder Raoult's lag, modifierade Raoult's lag
eller Clausius Clapeyron för att lösa

③

Peng Robinson för blandning

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij}$$

$$b = \sum b_i x_i$$

a_{ii} = rent ämne i

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$$

↑
interaktionsfaktor
binär $\rightarrow k_{12}$

TERMODYNAMIK

4/10

Nikola

FÖRELÄSNING 14

JÄMVIKTSKONSTANTEN

Definierar

$$\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \left\{ \text{ändringen av } G \text{ per mol reaktion} \right\} =$$

$$= \sum_j \nu_j \mu_j, \quad \text{där } \mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln a_j$$

$$\Delta G = \underbrace{\sum_j \nu_j \mu_j^\circ}_{\Delta G^\circ} + RT \sum_j \nu_j \ln a_j$$

ΔG° är skillnaden i G mellan (oblandade) produkter och reaktanter i standardtillstånd kan beräknas med tabellvärden

$$\Delta G^\circ = \sum_j \nu_j \underset{\substack{\uparrow \\ \text{fria bildningsenergier}}}{\Delta_f G^\circ(j)}$$

förenklar

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \sum_j \ln a_j^{\nu_j} =$$

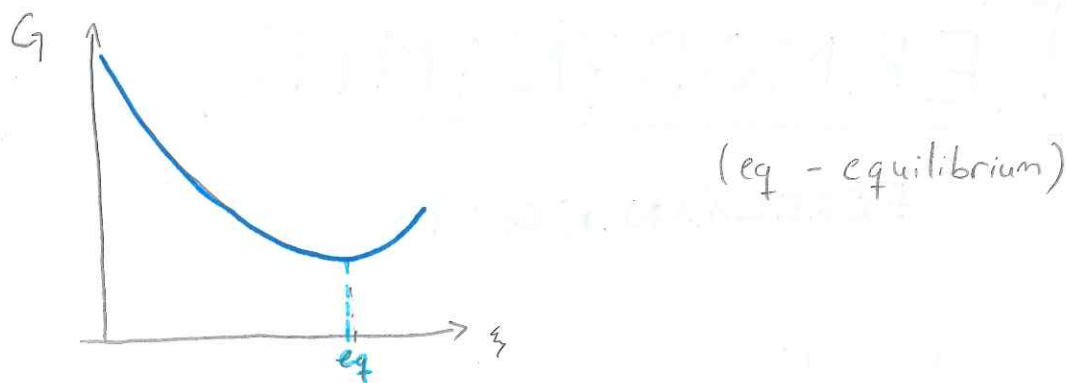
$$= \Delta G^\circ + RT \ln \prod_j a_j^{\nu_j} = \quad (\prod - \text{produktsumma})$$

$$= \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$(Q = \prod_j a_j^{\nu_j})$$

påminner om att

$$\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$



påpekar: om man ska följa konventionerna på riktigt, ska skriva

$\Delta_r G$ istället för ΔG (r för reaktion, implikerar derivat)

Vid jämvikt

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta G^\circ = RT \ln K$$

vid jämvikt är $Q = K$

$$K = \left[\prod_j a_j^{\nu_j} \right]_{eq}$$

K beror av hur reaktionen skrivs!

Angi reaktionsformel

Hitta ΔG°

1. Från fria bildningsenergier

$$\Delta G^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f G^\circ(j)$$

2. Från bildningsentalpier och standardentropier

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta H^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f H^\circ(j)$$

$$\Delta S^\circ = \sum_j \nu_j S^\circ(j)$$

Kom ihåg

$\Delta_f H^\circ$: ΔH för bildning av 1 mol från grundämnen i referenstillstånd - den mest stabila formen vid $P^\circ = 1$ bar och aktuell T

Tabellerade värden ofta vid en viss T , inte säkert att det är den T som är aktuell för reaktionen

Omräkning av ΔH° : $T_1 \rightarrow T_2$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P$$

Ex $A \rightarrow B$

$$\left(\frac{\partial H_A}{\partial T} \right)_P = C_{P,A} \quad \left(\frac{\partial H_B}{\partial T} \right)_P = C_{P,B}$$

Tittar på skillnaden produkt och reaktant

$$\underbrace{\left(\frac{\partial H_B}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial H_A}{\partial T} \right)_P}_{\Delta C_P} = C_{P,B} - C_{P,A}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \underbrace{(H_B - H_A)}_{\Delta H} \right)_P = \Delta C_P$$

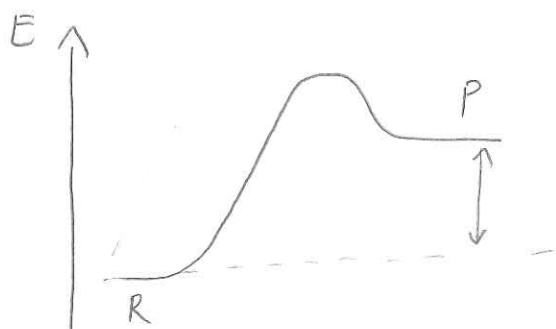
$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = \Delta C_P$$

$$\begin{cases} \Delta H^\circ(T_2) = \Delta H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P^\circ dT \\ \Delta S^\circ(T_2) = \Delta S^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_P^\circ}{T} dT \end{cases} \quad \text{p55}$$

Boltzmannfördelningens betydelse

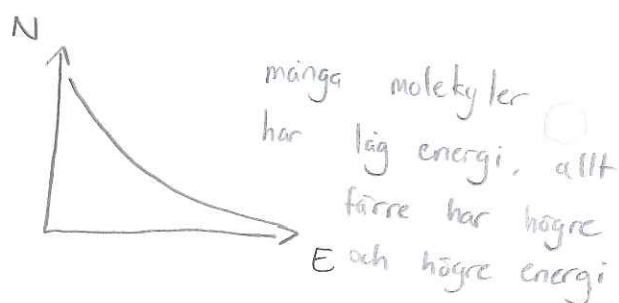
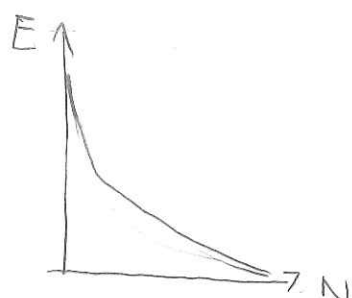
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$K = e^{-\Delta H^\circ/RT} e^{\Delta S^\circ/R}$$



$A \rightarrow B$ (endoterm)

Boltzmann: $N \propto e^{-E/RT}$



Om ΔH° är stor (>0): reaktionen " $\leftarrow$ " förskjuten

ΔS° stor (>0): reaktion " $\rightarrow$ "

JÄMVIKTENS TRYCKBEROENDE

K beror ej av P: $K = e^{-\Delta G^\circ/RT}$ $\xleftarrow{P=P^\circ}$

Jämvikten kan vara P-beroende

Ex $A(g) \rightleftharpoons 2 B(g)$ (approximerar fugacitet med partialtryck)

$$K = \frac{a_B^2}{a_A} \approx \frac{(P_B/P^\circ)^2}{(P_A/P^\circ)} = \frac{(P - P_A)^2}{P_A P^\circ}$$

lös ekvationen $\Rightarrow$

$\Rightarrow P_A / P$ ökar med P , dvs jämvikten
förskjuts åt vänster
(stämmer med Le Chateliers princip)

JÄMVIKTENS TEMPERATURBEROENDE

$$K = e^{-\Delta G^\circ / RT} \quad \text{beror av } T$$

måste räkna ut för varje T , olika sätt

i/. $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

Räkna om ΔH° , ΔS° från T_1 till T_2
med hjälp av ΔC_p°

ii/. Gibbs - Helmholtz, van't Hoff
smf. I s. 48-49 Eq (129)

$$\left(\frac{\partial (\Delta G / T)}{\partial T} \right)_P = - \frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\frac{\partial (\Delta G^\circ / T)}{\partial T} = - \frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

$$\frac{\Delta G^\circ}{T} = -R \ln K$$

$$-R \frac{d \ln K}{dT} = - \frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

utnyttja att

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2}, \quad dT = -T^2 d(1/T)$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}}$$

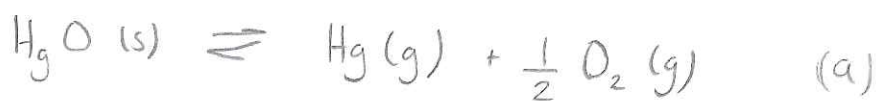
Van't Hoff's equation

$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

(ΔH° antas vara
T-oberoende)

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Jämviktsexempel



Beräkna P_{Hg} och P_{O_2} vid 600 K

Vid 298,15 K har vi

	S° (J/K·mol)	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)
HgO (s)	70,25	-90,76
Hg (l)	75,90	0
Hg (g)	174,86	61,38
O ₂ (g)	205,04	0

ΔC_p° för (a) och (b) antas vara ≈ 0

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

$$K_a = \frac{a_{\text{Hg}(g)} \cdot (a_{\text{O}_2(g)})^{1/2}}{a_{\text{HgO}(s)}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{börja approximera} \\ \text{kondenserad fas } a_i \approx 1 \\ \text{gaser } a_i = \frac{f_i}{P^\circ} \approx \frac{P_i}{P^\circ} \end{array} \right\}$$

$$K_a = \frac{(P_{\text{Hg}} / P^\circ) (P_{\text{O}_2} / P^\circ)^{1/2}}{1}$$

$$K_b = \frac{a_{\text{Hg}(g)}}{a_{\text{Hg}(l)}} \approx \frac{P_{\text{Hg}} / P^\circ}{1}$$

$$K_a = \frac{P_{\text{Hg}} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{(P^\circ)^{3/2}}$$

$$K_b = \frac{P_{\text{Hg}}}{P^\circ}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Vid 298,15 K

$$\Delta H_a^\circ = 61,38 + \frac{1}{2} \cdot 0 - (-90,76) = 152,14 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_a^\circ = 174,86 + \frac{1}{2} 205,04 - 70,25 = 207,13 \text{ J/K mol}$$

$$\Delta H_b^\circ = 61,38 - 0 = 61,38 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_b^\circ = 174,86 - 75,90 = 98,96 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\sum \nu_i \Delta_f H^\circ(i)$$

$$\sum \nu_i S^\circ(i)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

Generellt

$$\Delta H^\circ(T_2) = \Delta H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^\circ dT$$

$$\Delta S^\circ(T_2) = \Delta S^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT$$

men här är

$$\Delta C_p \approx 0$$

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

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta G_A^\circ = 27\,862 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_B^\circ = 2\,004 \text{ J/mol}$$

$$K_B = e^{-\Delta G_B^\circ / RT} = \frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ} \Rightarrow P_{\text{H}_2} \approx 66\,918 \text{ Pa}$$

$$K_A = e^{-\Delta G_A^\circ / RT} = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{(P^\circ)^{3/2}} \Rightarrow P_{\text{O}_2} = 3,15 \text{ Pa}$$

TERMODYNAMIK

11/10

Nikola och
Lennart

FÖRELÄSNING REPETITION

Frågor med svar

För en idealgas gäller

$$\cdot dU = C_v dT$$

$$\cdot \Delta H = \int C_p dT$$

Tillståndsfunktioner

inte Q och W

Betrakta en 10-litersbehållare med 1 mol He ($M = 4 \text{ g/mol}$)
och 1 mol Ar (40 g/mol), båda vid 298 K.

- He och Ar har olika medelfart
- Ideal gas bara beroende av temperaturen
- He och Ar har samma molära värmekapacitet (likadana monoatomära gaser)

Betrakta en behållare med Ne (20 g/mol) och en med änga tungt vatten ($M = 20 \text{ g/mol}$), båda vid 500 K och 1 bar

- D_2O har större molär värmekapacitet än Ne (eftersom den kan röra sig på fler sätt, rotation och vibration, kan svälja mer energi)

Hur förhåller sig elproduktionen i en ideal turbin (isentro) i förhållande till en verklig turbin?
(Samma flöde expander mellan samma tryck)

- Elproduktionen är större i det ideala fallet

Elanvändningen för en ideal pump i förhållande till en verklig?

- Elanvändningen i en ideal är mindre än en verklig

Betrakta entropiändringen för ett system där en process sker

- En spontan process i ett slutet och isolerat system innebär alltid att S för systemet ökar
- En reversibel process - ingen ändring i S

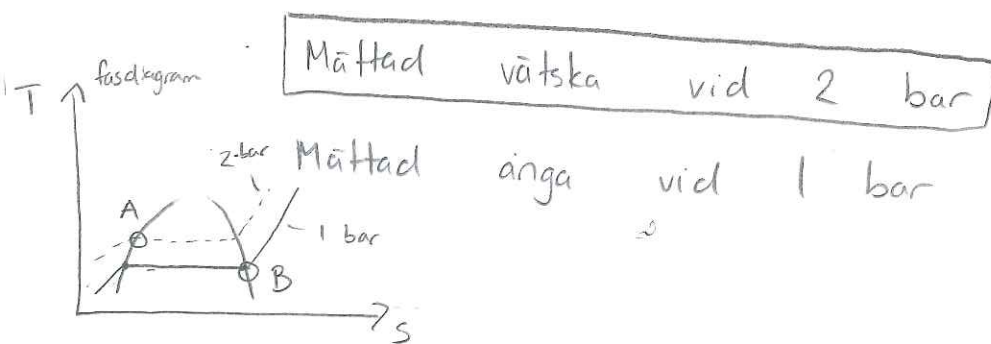
Vad menas med att en vätska är underkyld

- Dess temperatur är lägre än mättnadstemperaturen vid rådande tryck

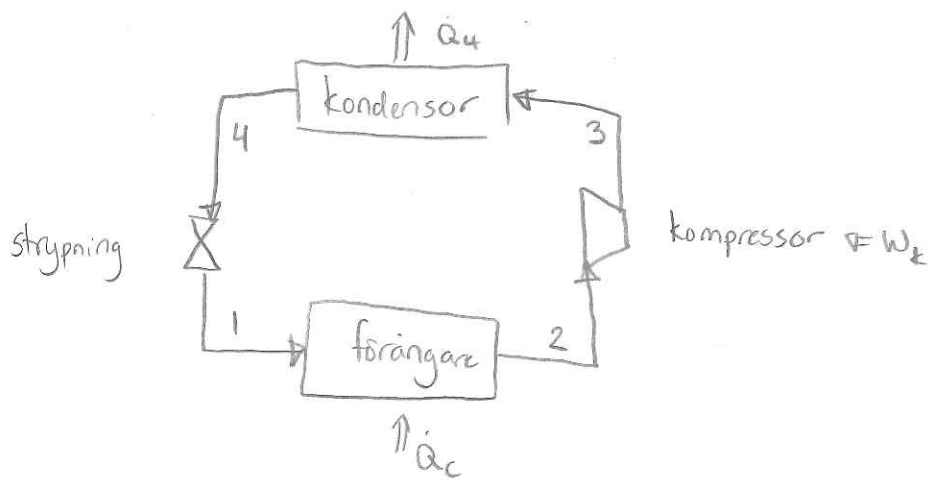
Vad menas med att en ånga är överhettad

- Dess temperatur är högre än mättnadstemperaturen vid rådande tryck

Vad har högst temperatur?



Vad är detta?



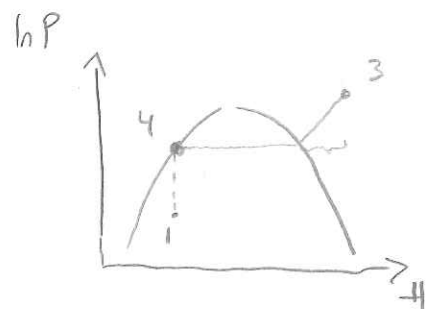
kylcykel och

värmepumpcykel

(de ser likadana ut, olika om man har använt för värmes eller kylan)

Vad gäller för cykeln?

- $P_3 \approx P_4$ ($P_1 \approx P_2$)
- $H_1 = H_4$
- $S'_3 = S_2$ (idealt)

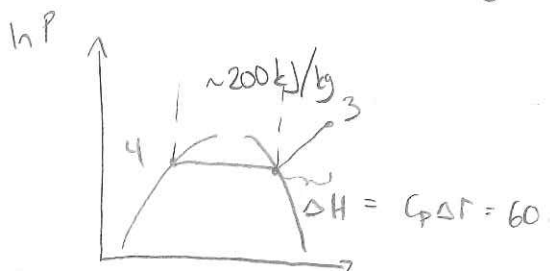


Om $T_1 = 27^\circ\text{C}$ och $T_4 = 127^\circ\text{C}$, vad blir max möjliga COP för denna värmepump?

$$\left\{ \text{COP}_{\text{max}} = \frac{T_H}{T_H - T_C} = \frac{400}{100} = 4 \right\} \{T: \text{K!}\}$$

$$3 < \text{COP}_{\text{max}} < 5$$

Om $T_3 = 107^\circ\text{C}$, $T_4 = 77^\circ\text{C}$, $C_p = 2$ och $\dot{m} = 1 \text{ kg/s}$, hur mycket avger kondensorn?



Vid fasändring, $\Delta H \neq C_p \Delta T$

Svaret $\gg 80 \text{ kW}$

Vid härledning utgående från huvudsatser och definitioner för jag starta från

1. ~~$dU = Tds - PdV$~~

2. ~~Maxwells relationer~~

3. $dU = dQ + dW$

första, andra HS

H, U, G, A, S

W_{ec}

Clausius - Clapeyrons ekvation fungerar bra vid

- sublimering

(approx. ideal gas, ena volymen mycket större)

Lösligheten hos koldioxid i vatten. För detta system är det lämpligt att beräkna aktivitetsfaktorerna (för CO_2) med

- Henrys lag som referens

Vad innebär det om fria blandningsenergin för en binär blandning av given sammansättning är positiv?

- Ämnena blandas inte spontant vid denna sammansättning

Betrakta gasfasjämvikten mellan N_2O_4 och NO_2 . För den gäller att

- Jämviktskonstanten K beror av temperaturen

- Jämviktskonstanten K beror inte av trycket

AKTIVITETSAKTORMODELLER

$$\frac{G^E}{RT} = \overset{\text{modell}}{\boxed{A x_1 x_2}} = G - G^{is}$$

$\downarrow \gamma$

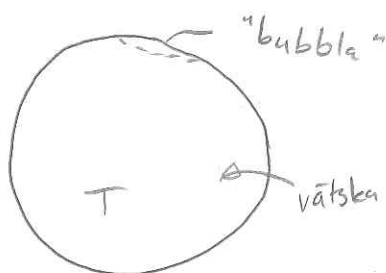
$$\hookrightarrow \frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i$$

$$\bar{G}_i^E = \frac{\partial (\ln G^E)}{\partial n_i} = \ln \gamma_i$$

$$\begin{aligned} \frac{\bar{G}_1^E}{RT} &= A x_1^2 \\ \frac{\bar{G}_2^E}{RT} &= A x_2^2 \end{aligned}$$

Modifierade Raoult's lag

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^{\text{sat}}$$



vi vet $z \Rightarrow$ vi vet x, z

T

vi söker P, y_i

$$\text{villkor } y_i = \frac{\gamma_i x_i P_i^{\text{sat}}}{P}$$

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

$$\Rightarrow P = \sum \gamma_i x_i P_i^{\text{sat}}(T)$$

aktivitetsfaktor - avvikelse från idealitet

fugacitet - korrigerat tryck

