

## TENTAMEN I TERMODYNAMIK för K2, Kf2 och TM2 (KVM091 och KVM090) 2014-10-27 kl. 14.00 - 18.00

Hjälpmiddel: Kursböckerna "Elliott-Lira: Introductory Chemical Engineering Thermodynamics" inklusive utdelat "Komplettering av föreläsningsmaterial" (15/17 sidor) och "P. Atkins, L. Jones: Chemical Principles", "Tabeller och diagram i Energi- och kemiteknik" eller "Data och Diagram", "Physics Handbook", "BETA  $\beta$ " samt valfri kalkylator med tömt minne. I ovan angivna böcker är föreläsningssanteckningar i form av under- och överstrykningar, översättningar, hänvisningar och kommentarer tillåtna, men absolut inte i form av lösningar till exempel eller tidigare tentatal. När ekvationer används utan härledningar bör källa anges. Använda symboler bör definieras om de avviker från kursmaterialets. OBS! Uppgifternas numrering är "slumpartad" och är inte kopplad till svårighetsgrad. För godkänt (betyg 3) krävs 15 poäng, för betyg 4 20 poäng och för betyg 5 25 poäng.

Senast kl. 15.00 kommer Lennart Vamling, ankn. 3021 eller Nikola Markovic, ankn. 3114, att första gången vara tillgänglig i skrivsalen.

Lösningar finns anslagna 2014-10-28 på Värmeteknik och maskinläras anslagstavla.

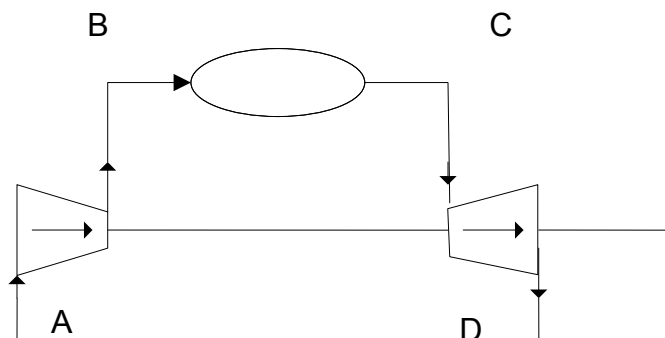
**Tentamen kommer att rättas anonymt.** Resultat meddelas via LADOK senast 2014-11-17

Granskning får ske 2014-11-18 kl. 12.00 - 12.30 och 2014-11-25, kl. 12.00 - 12.30 i Värmeteknik och maskinläras bibliotek. Därefter kan tentor hämtas ut från Energi och miljö tentamensexpedition, EDIT-huset, plan 3, ingång Maskingränd, rum 3434A (öppet mån-fre 12.30-14.30)

1. För en gasturbin (Brayton-cykel) med förlustfri kompressor och turbin så är verkningsgraden enbart beroende av kompressionsgraden ( $P_B/P_A$ ). Vi skall här undersöka om det gäller även när vi har förluster. Vi har följande data:

Tryck efter kompressor	1,0 MPa
Kompressorns isentropverkningsgrad	0,80
Turbinens isentropverkningsgrad	0,85
Trycket före kompressor	0,1 MPa
Tryck efter turbin	0,1 MPa
Inloppstemperatur	15 °C

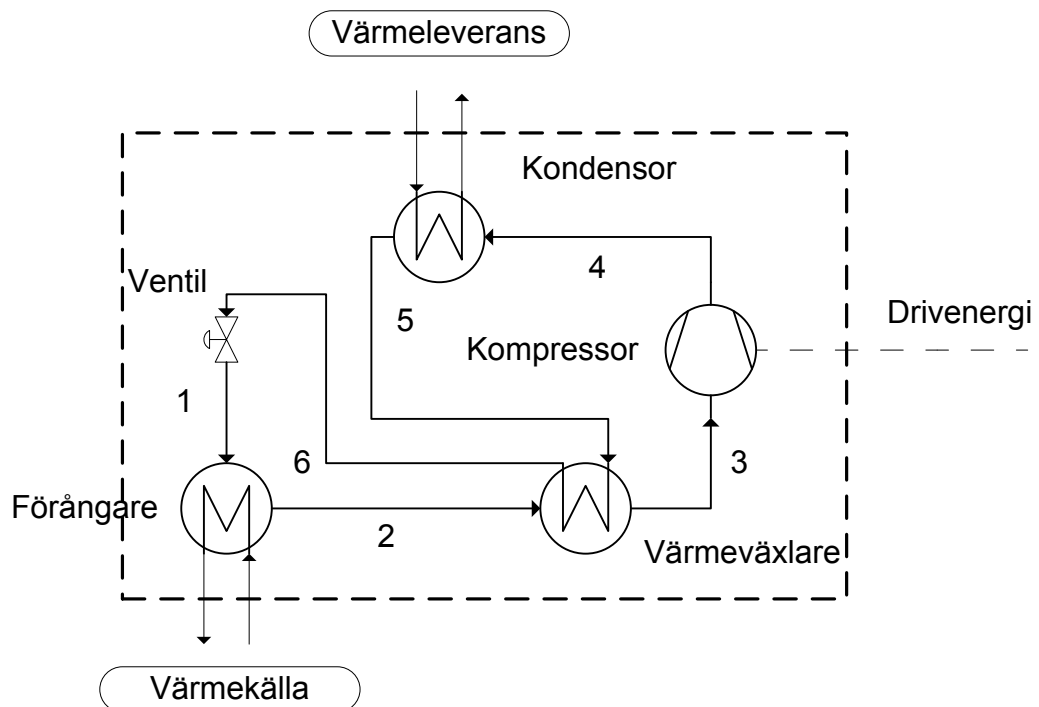
Arbetsmediet får anses vara idealgas med  $C_p/R = 7/2$  och  $C_p/C_v = 1,4$ .  $P_C$  får antas vara lika med  $P_B$ .



- a) Vad är cykelns termiska verkningsgrad om värmeförseln mellan B och C är 20 kJ/mol?  
 b) Vad blir cykelns termiska verkningsgrad om värmeförseln ökar med 10 % jämfört med a)?

(7 p)

2. En del typer av kompressorer tål inte att få in vätskedroppar i inloppet. För att minska risken för det brukar man värma det ingående arbetsmediet lite mer än till mättnadstemperatur. Ett smart sätt att göra det är att värmeväxla med vätskan som lämnar kondensorn. Detta illustreras för en värmepump i nedanstående figur:

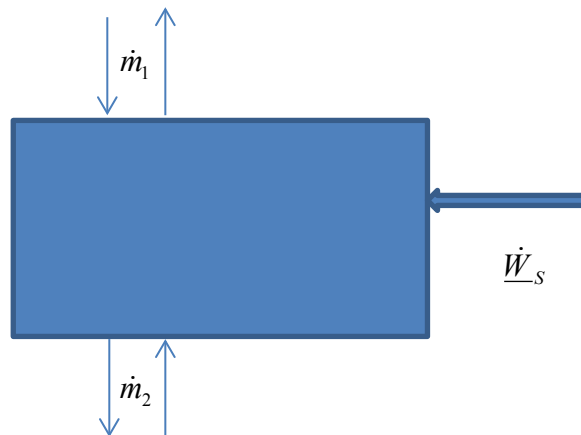


Arbetsmediet i värmepumpen är propan. Kompressorn får antas vara förlustfri. Flödet ut från förångaren (2) består av mättad ånga med temperaturen  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Flödet ut från kondensorn (5) består av mättad vätska med temperaturen  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Flödet (3) har samma tryck som (2). Flödena (6) och (4) har samma tryck som (5). Ett PH-diagram för propan bifogas. **Markera** de punkter du använder för att hämta data **i det bifogade diagrammet och lämna in det tillsammans med din lösning.**

- a) Beräkna, för jämförelse, vad värmepumpens COP (Levererat värme/tillförd drivenergi) blir om temperaturen i (3) är densamma som i (2), dvs. om vi inte har någon extra värmeväxlare?  
 b) Antag att vi väljer storlek på värmeväxlaren så att temperaturen i flödet in till kompressorn (3) blir  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  högre än mättnadstemperaturen. Vad blir då temperaturen i flödet (6)?  
 c) Vad blir värmepumpens COP för fallet i b)?

(6 p)

3. I den här uppgiften skall vi studera hur bra en värmepump liknande, men inte samma som, den i uppgift 2 i bästa fall kan bli. Vi sätter systemgränsen enligt den streckade linjen i uppgift 2s figur. Vi får då ett system enligt nedanstående figur. I denna uppgift gäller att vi har en ström 1 på 10 kg/s (vatten) som går in i systemet och sedan går ut igen med samma flöde och tryck, men med ändrad temperatur. Vi har även ett flöde 2 (annat rent ämne) som också går ut med samma massflöde och tryck som det gick in i systemet med. Båda flödena är i vätskefas, både in och ut. Systemet är välisolerat och dess volym är konstant.



Antag att

	Ström 1	Ström 2
Inloppstemperatur	333 K	280 K
Utloppstemperatur	363 K	270 K
$C_p$	4,2 kJ/(kg K)	2,4 kJ/(kg K)

Vilket är det *teoretiskt minsta arbete* (i kW) som måste tillföras systemet för att uppnå dessa temperaturer?  $C_p$ -värdena får anses konstanta.

**Observera** att du inte skall använda några data från uppgift 2 för att lösa denna uppgift.

(5 p)

4. a) Visa, utgående från huvudsatser, definitioner och generella räkneregler för partiella derivator, att följande samband gäller:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\mu_{JT} C_P,$$

där  $\mu_{JT}$  är Joule-Thomsonkoefficienten,  $\mu_{JT} = (\partial T / \partial P)_H$ . (4 p)

b) Vid måttliga tryck kan  $\text{CO}_2(\text{g})$  ( $C_P = 37.12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  vid  $25^\circ\text{C}$ ) beskrivas med tillståndsekvationen  $PV = RT + BP$  där  $B(T) = \alpha - \beta \exp(\gamma/T)$  ( $\alpha = 137.6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $\beta = 87.7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $\gamma = 325.7 \text{ K}$ ). Beräkna  $\mu_{JT}$  vid  $298.15 \text{ K}$  och uppskatta temperaturändringen,  $\Delta T$ , då en mol  $\text{CO}_2$  med starttemperaturen  $298.15 \text{ K}$  expanderar isentalpt så att tryckändringen blir  $\Delta P = -50.0 \text{ kPa}$ .

(2 p)

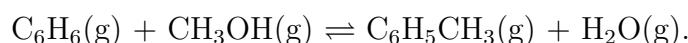
Totalt: 6 poäng

5. a) Blandningar av metanol (1) och bensen (2) har studerats vid  $35^\circ\text{C}$ :

$x_1$	0.0254	0.1302	0.3107	0.4989	0.6305	0.7965	0.9197
$y_1$	0.3128	0.4858	0.5304	0.5546	0.5790	0.6421	0.7688
$P_{\text{tot}}/\text{Torr}$	211.10	274.25	288.47	292.50	292.49	283.58	255.82

Vid denna temperatur ges de rena ämnenas ångtryck av  $P_1^* = 209.7 \text{ Torr}$  respektive  $P_2^* = 153.5 \text{ Torr}$ . Man har funnit att  $S^E \approx 0$  för  $x_1 \lesssim 0.35$ . Utnyttja denna approximation för att, från ovan givna data, beräkna  $\Delta_{\text{mix}}H$  vid  $x_1 = 0.3107$ . Aktivitetsfaktorer med Raoult's lag som referens. (3 p)

b) Bensen och metanol kan bilda metylbensen och vatten,



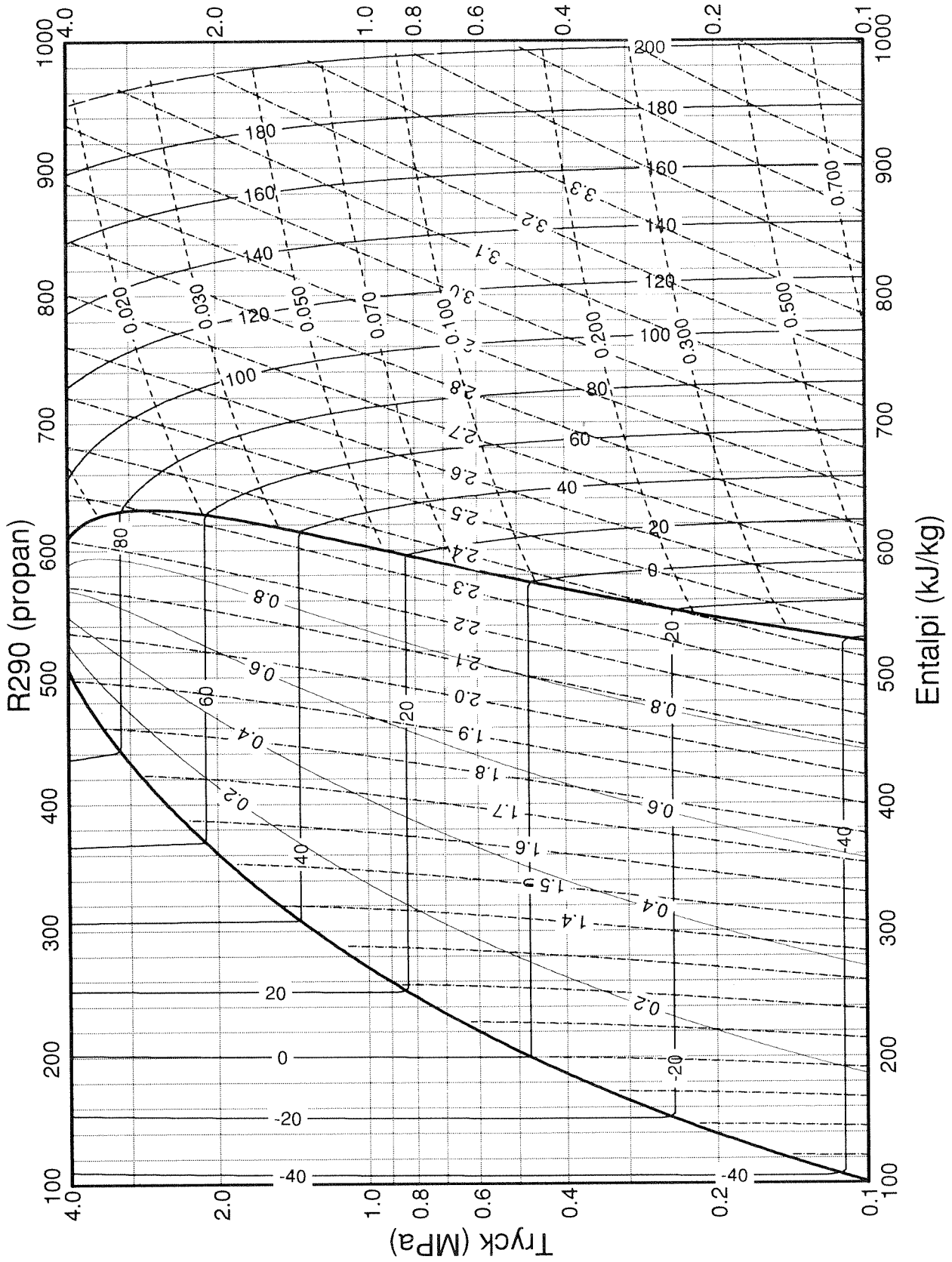
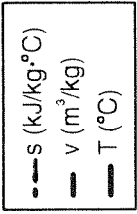
Reaktionen ovan, som är viktig vid omvandling av kolväten, sker dock inte i gasfas pga en hög energibarriär. Med en fast zeolitkatalysator närvarande sker dock reaktionen vid  $350^\circ\text{C}$ . Visa att det är kinetiken (dvs reaktionshastigheten) och inte termodynamiken som hindrar reaktionen att ske i gasfas genom att, med givna data, beräkna ett så bra värde som möjligt för jämviktskonstanten vid  $350^\circ\text{C}$  och kommentera. (3 p)

Termodynamiska data (vid  $25^\circ\text{C}$ ):

	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	82.93	-200.66	50.00	-241.82
$S^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	269.31	239.81	320.70	188.83
$C_P^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	81.67	43.89	103.60	33.58

Totalt: 6 poäng

Lämnas in ihop med uppgift 2!      Löpande sid nr:  
Anonym kod:



## Termodynamik 2014-10-27 - lösningsförslag

"Definitioner"  $\text{kJ} := 1000 \cdot \text{J}$   $R_{\text{gas}} := 8.3143 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

### Tal 1 - Gasturbincykel

Gasturbincykeln kan ses som en "Air standard cycle" med följande delsteg:

- 1 - 2 Adiabatisk kompression
- 2 - 3 Isobar värmning
- 3 - 4 Adiabatisk expansion
- 4 - 1 Isobar kylning

**Givet:**  $C_p := \frac{7}{2} \cdot R_{\text{gas}}$   $P_1 := 100 \cdot \text{kPa}$   $P_2 := 1000 \cdot \text{kPa}$   
 $\eta_{\text{iskomp}} := 0.8$   $T_1 := (15 + 273.15) \cdot \text{K}$   
 $\eta_{\text{isturb}} := 0.85$

Sökt är cykelns termiska verkningsgrad  $\eta_{\theta}$ .

$\eta_{\theta} = -\Sigma W_s / Q_H = (\text{energibalans}) = (Q_H + Q_C) / Q_H = 1 + Q_C / Q_H$   
Kylningen isobar ger  $Q_C = C_p \Delta T = C_p (T_1 - T_4)$  och  $Q_H = \text{givna } Q_{23}$ .

Det vi behöver få fram är  $T_4$  och det kan vi få genom att "räkna runt" utgående från  $T_1$  och  $P_1$ .

Vi börjar med steg 1-2 som är gemensamt för båda deluppgifterna. Vi börjar med att beräkna vad  $T_2$  blir om kompressionen skulle vara isentrop.

Från ekv 4.29 fås ur  $\Delta S = 0$   $T_{2\text{is}} := T_1 \cdot \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{R_{\text{gas}}}{C_p}} = 556.331 \text{ K}$

Med användning av definitionen på kompressorverkningsgrad och att  $W$  här =  $C_p \Delta T$ , så fås

$$T_2 := T_1 + \frac{(T_{2\text{is}} - T_1)}{\eta_{\text{iskomp}}} = 623.376 \text{ K}$$

a)

Givet  $Q_{23} := 20 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

En värmebalans ( $Q = C_p \Delta T$ ) för den isobara värmningen ger  $\Delta T := \frac{Q_{23}}{C_p} = 687.284 \text{ K}$

$$T_3 := T_2 + \Delta T \quad P_3 := P_2$$

$$T_3 = 1.311 \times 10^3 \text{ K}$$

Steget 3-4 beräknas på motsvarande sätt som 1-2

$$T4 := T3 + (T4is - T3) \cdot \eta_{isturb} = 773.624 \text{ K}$$

$$T4is := T3 \cdot \left(\frac{P1}{P3}\right)^{\frac{R_{gas}}{Cp}} = 678.853 \text{ K}$$

Nu har vi det T4 som behövdes för att få fram verkningsgraden

$$\eta_{\theta} := 1 + \frac{Cp \cdot (T1 - T4)}{Q23} = 0.294$$

b) Här skall vi undersöka hur verkningsgraden blir om vi ökar Q23 med 10%

$$\text{Givet} \quad Q23b := 1.1 \cdot Q23 = 22 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{En värmebalans (} Q=Cp\Delta T \text{) för den isobara värmningen ger} \quad \Delta Tb := \frac{Q23b}{Cp} = 756.012 \text{ K}$$

$$T3b := T2 + \Delta Tb \quad P3b := P2$$

$$T3b = 1.379 \times 10^3 \text{ K}$$

$$T4isb := T3b \cdot \left(\frac{P1}{P3b}\right)^{\frac{R_{gas}}{Cp}} = 714.451 \text{ K}$$

$$T4b := T3b + (T4isb - T3b) \cdot \eta_{isturb} = 814.191 \text{ K}$$

$$\eta_{\theta b} := 1 + \frac{Cp \cdot (T1 - T4b)}{Q23b} = 0.304$$

Svar: Den termiska verkningsgraden blir 29,4% i fall a) och ökar till 30,4% i fall b), dvs den beror inte bara på tryckkvoten.

## Tal 2 Värmepumpscykel med internvärmväxling

a) Sökt är COP för cykeln "i standardutförande", dvs då vi inte har någon internvärmväxlare.

COP är levererat värme delat med i kompressorn tillfört arbete,

$$\text{dvs COP} = -QH/W_s = -\Delta H(\text{kondensator})/\Delta H(\text{kompressor}) = (H4-H5)/(H4-H2)$$

Avläsningar i diagram

$$H2 := 575 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad H5 := 368 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Efter kompressorn (punkt 4) så är i detta fall (100% verkningsgrad) S4=S2 och

P4=P5=Psat(60 C)

$$\text{avläsning av skärningspunkt ger} \quad H4\_S2 := 645 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad \text{COP} := \frac{H4\_S2 - H5}{H4\_S2 - H2} = 3.957$$

b) Vi skall nu studera värmeväxlaren. Eftersom vi har samma massflöde på båda sidorna så ger en värmebalans att  $H_3 - H_2 = H_5 - H_6$

$$\text{För punkten 3 så är } P=P_2 \text{ och } T=T_2+20 \text{ K. Avläsning ger } H_3 := 610 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$\Delta H_{v vx} := H_3 - H_2 = 35 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad H_6 := H_5 - \Delta H_{v vx} = 333 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Vi behöver nu få fram vilken temperatur detta motsvarar. Man kan interpolera, men vi kan även använda diagrammet för att få fram ett ungefärligt  $C_p$ -värde som  $C_p = \Delta H / \Delta T$ . Vi använder avläsningar för  $P=P_5$  och temperaturerna 60 och 40 C.

$$H_{P_5_{40C}} := 307 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad C_{pL_{P_5}} := \frac{H_5 - H_{P_5_{40C}}}{20 \cdot \text{K}} = 3.05 \frac{1}{\text{K}} \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$\Delta T_{v vx} := \frac{\Delta H_{v vx}}{C_{pL_{P_5}}} = 11.475 \text{ K} \quad t_{v vx} := 60 - \frac{\Delta T_{v vx}}{\text{K}} = 48.525$$

- c) Vi skall nu beräkna COP för cykeln med värmeväxlaren inkopplad. I detta fall blir  $\text{COP} = -\Delta H(\text{kondensator}) / \Delta H(\text{kompresor}) = (H_4 - H_5) / (H_4 - H_3)$ , eftersom det nu är  $H_3$  som är inlopp till kompressorn. För punkten 4 gäller att  $S_4 = S_3$  och  $P_4 = P_5$ . Avläsning av skärningspunkten i diagram ger

$$H_{4_{S_3}} := 688 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$\text{c) } \text{COP} := \frac{H_{4_{S_3}} - H_5}{H_{4_{S_3}} - H_3} = 4.103$$

**Svar: COP utan värmeväxlare blir 3,96, medan den med inkopplad värmeväxlare blir 4,10. Temperaturen i värmeväxlarens utlopp blir ca 48, 5 C**

Kommentar: Vi klarar med denna lösning att få droppfritt kompressorinflöde utan att COP försämrars.

### Tal 3 Energi- och entropibalans

Sökt är teoretiskt minsta arbete som behövs för att uppnå givna temperaturer. Med teoretiskt minsta så avses ett system där ingen entropi genereras.

$$\text{Givet: } T_{1in} := 333 \cdot \text{K} \quad T_{1ut} := 363 \cdot \text{K} \quad T_{2in} := 280 \cdot \text{K} \quad T_{2ut} := 270 \text{K}$$

$$C_{p1} := 4.2 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad C_{p2} := 2.4 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad m_1 := 10 \cdot \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$



För ett förlustfritt system, så blir entropibalansen

$$0 = m_1 \cdot \Delta S_1 + m_2 \cdot \Delta S_2$$

Eftersom vi har samma tryck in och ut och konstant Cp

så är  $dS = Cp/T$  vilket ger  $\Delta S = Cp \ln(T_{ut}/T_{in})$ . Sätter vi in det i entropibalansen så ger det

$$m_2 := m_1 \cdot \frac{-Cp_1 \cdot \ln\left(\frac{T_{1ut}}{T_{1in}}\right)}{Cp_2 \cdot \ln\left(\frac{T_{2ut}}{T_{2in}}\right)} = 41.508 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

En energibalans ger

$$\text{Work} := m_1 \cdot Cp_1 \cdot (T_{1ut} - T_{1in}) + m_2 \cdot Cp_2 \cdot (T_{2ut} - T_{2in})$$

$$\text{Work} = 263.803 \cdot \text{kW}$$

**Svar: Minsta möjliga arbete är 264 kW**

## Kortfattade lösningsförslag till tentamen i Termodynamik 2014-10-27, uppgifterna 4 och 5

4.a) Från entalpdefinitionen  $H = U + PV$ , 1:a huvudsatsen (slutet system)  $dU = dQ + dW$ , 2:a huvudsatsen (reversibel process)  $dS = dQ/T$  och reversibelt EC-arbete  $dW = -PdV$  fås

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP.$$

Dividera med  $dP$  vid konstant  $T$ :

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

Derivatn i högerledet ovan kan vi skriva om mha av en Maxwellrelation. Variablerna är  $(T, P) \implies G = G(T, P)$ :

$$dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT = -SdT + VdP.$$

Den fundamentala ekvationen för  $dG$  ovan ger att:

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

De blandade andraderivatorna:

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

Eftersom andraderivatorna är lika ( $dG$  är en exakt differential) så gäller:

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

vilket avslutar beviset av den första likheten,

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

Betrakta  $H$  som en funktion av  $T$  och  $P$ . Differentialen är

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP.$$

Konstant entalpi betyder att  $dH = 0$ . Med vänsterledet lika med noll fås efter division med  $dP$ ,

$$0 = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T,$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -C_P \mu_{JT},$$

vilket med definitionerna av  $\mu_{JT}$  och  $C_P$  bevisar den andra likheten.

**4.b)** Enligt de givna sambanden gäller

$$\mu_{JT} = \frac{T(\partial V/\partial T)_P - V}{C_P} = \frac{T(R/P + B') - (RT/P + B)}{C_P} = \frac{TB' - B}{C_P}.$$

Vid 298.15 K har vi

$$B(T) = \alpha - \beta \exp(\gamma/T) \approx -1.23871 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1},$$

$$B'(T) = \frac{dB}{dT} = \beta \gamma T^{-2} \exp(\gamma/T) \approx 9.58015 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

vilket med angivet  $C_P$ -värde ger  $\mu_{JT} \approx 1.10 \cdot 10^{-5} \text{ K Pa}^{-1}$ . Temperaturändringen blir  $\Delta T \approx \mu_{JT} \Delta P \approx -0.55 \text{ K}$ , dvs gasen kyls vid isentalp expansion om  $\mu_{JT} > 0$  (jämför Linde-processen).

**5.a)** Aktivitetsfaktorerna fås via  $a_i = \gamma_i x_i = P_i/P_i^*$  (Elliott/Lira s. 409):

$$\gamma_1 = \frac{y_1 P_{\text{tot}}}{P_1^* x_1} = 2.3484,$$

$$\gamma_2 = \frac{(1 - y_1) P_{\text{tot}}}{P_2^* (1 - x_1)} = 1.2803.$$

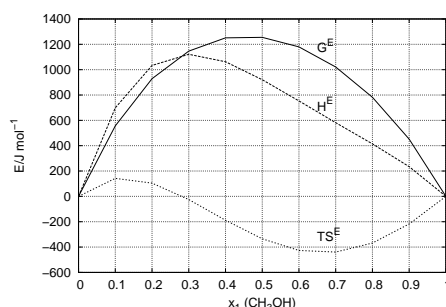
Insatt i uttrycket för  $G^E$  (Elliott/Lira s. 424) fås

$$G^E = RT[x_1 \ln \gamma_1 + (1 - x_1) \ln \gamma_2] = 1116.0 \text{ J mol}^{-1}.$$

Med vår approximation  $S^E = 0$  ("reguljär blandning") och det faktum att  $\Delta_{\text{mix}} H^{\text{is}} = 0$  fås via  $G^E = H^E - TS^E$

$$\Delta_{\text{mix}} H = H^E = G^E + TS^E \approx G^E = 1116.0 \text{ J mol}^{-1} \approx \mathbf{1100 \text{ J mol}^{-1}},$$

i förvånansvärt god överensstämmelse med experiment: 1121 J mol<sup>-1</sup> vid  $x_1 = 0.300$  [JACS **68**, 1957 (1946)]. Anledningen framgår av figuren nedan (baserad på publikationens data).



Alternativt kan man gå via  $\Delta_{\text{mix}}G = -471.65 \text{ J mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{mix}}S = \Delta_{\text{mix}}S^{\text{is}} = 5.1521 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  och  $\Delta_{\text{mix}}H = \Delta_{\text{mix}}G + T\Delta_{\text{mix}}S = 1116 \text{ J mol}^{-1}$ .

5.b) Beräkna  $\Delta H^\ominus$ ,  $\Delta S^\ominus$  och  $\Delta C_P^\ominus$  för reaktionen vid 298.15 K:

$$\Delta H^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta H^\ominus(i) = -74090 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ominus = \sum_i \nu_i S^\ominus(i) = 0.41 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta C_P^\ominus = \sum_i \nu_i C_P^\ominus(i) = 11.62 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Räkna om entalpi- och entropiändringarna (isobar temperaturändring  $T_1 = 298.15 \text{ K} \rightarrow T_2 = 623.15 \text{ K}$ ), antag att  $\Delta C_P$  är approximativt  $T$ -oberoende:

$$\Delta H^\ominus(T_2) = \Delta H^\ominus(T_1) + \Delta C_P^\ominus(T_2 - T_1) = -70313.50 \text{ J mol}^{-1},$$

$$\Delta S^\ominus(T_2) = \Delta S^\ominus(T_1) + \Delta C_P^\ominus \ln \frac{T_2}{T_1} = 8.976 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Beräkna  $\Delta G^\ominus$  för reaktionen vid 623.15 K:

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus = -75907.0 \text{ J mol}^{-1}.$$

Utnyttja nu  $\Delta G^\ominus = -RT \ln K \implies K = 2.3 \cdot 10^6$ . Det stora värdet på  $K$  visar att reaktionen är förskjuten mot produkterna. För stökiometrisk blandning av reaktanter (partialtryck  $P_0$ ) fås vid jämvikt (med idealgasapproximation)

$$K = \frac{x^2}{(P_0 - x)^2},$$

där  $x$  är partialtrycket av produkterna. Stort  $K$  betyder alltså höga partialtryck av produkterna.

Med van't Hoffs approximation fås  $K = 1.7 \cdot 10^6$  med  $\Delta H^\ominus(T_1)$ ,  $K = 3.2 \cdot 10^6$  med  $\Delta H^\ominus(T_2)$  och  $K = 2.3 \cdot 10^6$  med ett genomsnittligt  $\Delta H^\ominus$ . Om man använder  $T$ -beroende  $C_P^\ominus$ -värden från bokens bilaga fås  $K = 2.2 \cdot 10^6$ , vilket borde vara det allra bäst värdet (men det ligger utanför uppgiften).

**En kommentar till lösningsförslaget till uppgift 5. b**

Texten avslutas med en diskussion av alternativa lösningar via van't Hoff's ekvation. De reaktionsentalpier som utnyttjades var dock framräknade via  $T$ -beroende värmekapaciteter. Med i lösningsförslaget angivna data blir resultatet något annorlunda:

Med van't Hoff's approximation fås  $K = 1.7 \cdot 10^6$  med  $\Delta H^\circ(T_1)$ ,  $K = 3.8 \cdot 10^6$  med  $\Delta H^\circ(T_2)$  och  $K = 2.5 \cdot 10^6$  med ett genomsnittligt  $\Delta H^\circ$ . Om man använder  $T$ -beroende  $C_P^\circ$ -värden från bokens bilaga fås  $K = 2.2 \cdot 10^6$ , vilket borde vara det allra bäst värdet (men det ligger utanför uppgiften).