

## TENTAMEN I TERMODYNAMIK för K2, Kf2 och TM2 (KVM091 och KVM090) 2013-01-15 kl. 08.30 - 12.30

Hjälpmiddel: Kursböckerna "Elliott-Lira: Introductory Chemical Engineering Thermodynamics" inklusive utdelat "Komplettering av föreläsningmaterial" (13 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 föreläsninganteckningar i form av under- och överstrykningar, översättningar, hänvisningar och kommentarer tillåtna, men absolut inte 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. 09.30 kommer Lennart Vamling, ankn. 3021 eller Nikola Markovic, ankn. 3114, att första gången vara tillgänglig i skrivsalen.

Lösningar finns anslagna 2013-01-16 på Värmeteknik och maskinläras anslagstavla.

**Tentamen kommer att rättas anonymt.** Resultat meddelas via LADOK senast 2013-02-04

Granskning får ske 2013-02-05 kl. 12.00 - 12.30 och 2013-02-18, 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)

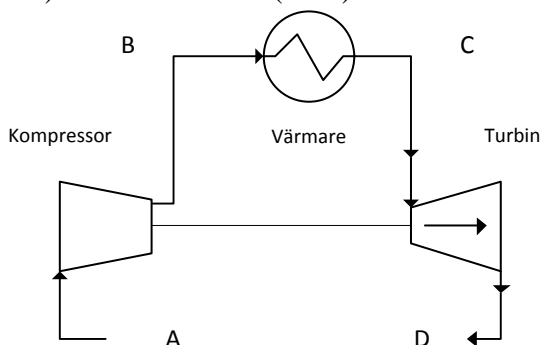
1. För en gasturbin (Brayton-cykel) har vi följande data:

Tryckförhållande kompressor (ut/in)	14,0
Högsta temperatur i cykeln	1600 K
Kompressorns isentropverkningsgrad	0,80
Turbinens isentropverkningsgrad	0,85
Levererat arbete (netto)	100 MW

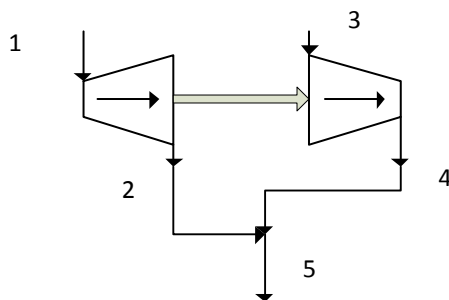
Antag att i kompressorinloppet är temperaturen 300 K och trycket 100 kPa, att värmningen (B till C i figur) är isobar, att trycket i turbinutloppet är 100 kPa, samt att gasen är ideal med  $C_p=1004 \text{ J/(kg K)}$ ,  $C_p/C_v=1,4$  och molvikt  $M=29 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$ .

a) Vad blir cykelns termiska verkningsgrad?

b) Hur stort arbete (MW) behöver tillföras kompressorn?



2. Emilia och Emil försöker konstruera en kylmaskin som drivs av värme istället för av el. För att driva kompressorn (3-4) har de tänkt sig använda en turbin (1-2) enligt nedanstående figur:



Som arbetsmedium används ett ämne som kallas R410a. *Tabeller med dess termodynamiska egenskaper finns bifogade.* Ström nr 3 utgörs av mättad ånga. Därutöver är följande data kända:  $P_1 = 4,0 \text{ MPa}$ ,  $T_1 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_3 = -20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_2 = P_4 = P_5 = 2,0 \text{ MPa}$ . Antag att både turbinen och kompressorn kan anses adiabatiska och förlustfria. Antag även att turbinen levererar precis så mycket arbete som behövs för att driva kompressorn.

- a) Vad blir då kvoten  $\dot{m}_1 / \dot{m}_3$  ?  
 b) Vad blir  $T_5$ ?

(6 p)

3. En gas följer tillståndsekvationen

$$P = \frac{RT\rho}{1-b\rho} - a\rho^2$$

där densiteten  $\rho$  har enheten  $\text{mol/m}^3$  och  $a = 0,423 \text{ Pa}/(\text{mol/m}^3)^2$ ,  $b = 3,72 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ . Dessutom är  $C_p$  (för ämnet som ideal gas) =  $36,5 \text{ J}/(\text{mol K})$ .

- a) Visa, utgående från lämplig(a) ekvation(er) (motivera valet) i läroboken, att avvikelserna från idealgas vad gäller entalpi kan beräknas som

$$H(\rho, T) - H^{ig}(\rho, T) = \frac{RTb\rho}{1-b\rho} - 2a\rho$$

(2 p)

- b) Gasen flödar kontinuerligt genom en väl isolerad ledning, i vilken en strypventil sitter monterad. Före strypventilen är densiteten  $2300 \text{ mol/m}^3$  och temperaturen  $370 \text{ K}$ . Strypventilen sänker densiteten till  $230 \text{ mol/m}^3$ . Beräkna, bland annat med hjälp av ovanstående samband, vad temperaturen och trycket efter ventilen blir då.

(4 p)

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

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

(3 p)

b) Beräkna, med hjälp av i uppgiften given information,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  och  $\Delta G$  för en mol flytande toluen ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ,  $M = 92.138 \text{ g mol}^{-1}$ ) då trycket ändras från 1 bar till 10 bar vid temperaturen 293 K. Expansionskoefficienten,  $\alpha_P = (\partial V/\partial T)_P/V = 1.09 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , och densiteten,  $\rho = 861 \text{ kg m}^{-3}$ , kan båda antas vara oberoende av trycket i det aktuella intervallet. (3 p)

Totalt: 6 poäng

5. Betrakta jod i trippelpunkten, dvs vid den temperatur där de tre faserna är i jämvikt,  $\text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{l}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{g})$ . Vid denna temperatur är volymändringen för fasomvandlingen  $\text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{l})$  lika med  $1.086 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Temperaturberoendet hos jämviktstrycket av jodånga över fast (s) respektive flytande (l) jod ges av uttrycken ( $T$  i K,  $P$  i Pa)

$$\begin{aligned} \ln P_s &= 28.152 - \frac{7251}{T}, \\ \ln P_l &= 23.253 - \frac{5356}{T}. \end{aligned}$$

a) Beräkna, från givna data, temperatur och tryck i trippelpunkten samt smältentalpin ( $\Delta_{\text{fus}}H$ ) för  $\text{I}_2(\text{s})$ . (4 p)

b) Beräkna smältpunkten för  $\text{I}_2(\text{s})$  vid trycket 50 bar. (2 p)

Redogör för de approximationer du utnyttjar. Om du har svårighet att presentera numeriska resultat, beskriv då lösningsgången och centrala samband.

Totalt: 6 poäng

TABLE B.4.1 (continued)

Saturated R-410a

Temp. (°C)	Press. (kPa)	Enthalpy, kJ/kg			Entropy, kJ/kg-K		
		Sat. Liquid $h_f$	Evap. $h_{fg}$	Sat. Vapor $h_g$	Sat. Liquid $s_f$	Evap. $s_{fg}$	Sat. Vapor $s_g$
-60	64.1	-27.45	279.96	252.51	-0.1227	1.3135	1.1907
-55	84.0	-20.64	275.83	255.19	-0.0912	1.2644	1.1732
-51.4	101.3	-15.70	272.78	257.08	-0.0688	1.2301	1.1613
-50	108.7	-13.80	271.60	257.80	-0.0603	1.2171	1.1568
-45	138.8	-6.92	267.27	260.35	-0.0299	1.1715	1.1416
-40	175.0	0.00	262.83	262.83	0.0000	1.1273	1.1273
-35	218.4	6.97	258.26	265.23	0.0294	1.0844	1.1139
-30	269.6	13.99	253.55	267.54	0.0585	1.0428	1.1012
-25	329.7	21.08	248.69	269.77	0.0871	1.0022	1.0893
-20	399.6	28.24	243.65	271.89	0.1154	0.9625	1.0779
-15	480.4	35.47	238.42	273.90	0.1435	0.9236	1.0671
-10	573.1	42.80	232.98	275.78	0.1713	0.8854	1.0567
-5	678.9	50.22	227.31	277.53	0.1989	0.8477	1.0466
0	798.7	57.76	221.37	279.12	0.2264	0.8104	1.0368
5	933.9	65.41	215.13	280.55	0.2537	0.7734	1.0272
10	1085.7	73.21	208.57	281.78	0.2810	0.7366	1.0176
15	1255.4	81.15	201.64	282.79	0.3083	0.6998	1.0081
20	1444.2	89.27	194.28	283.55	0.3357	0.6627	0.9984
25	1653.6	97.59	186.43	284.02	0.3631	0.6253	0.9884
30	1885.1	106.14	178.02	284.16	0.3908	0.5872	0.9781
35	2140.2	114.95	168.94	283.89	0.4189	0.5482	0.9671
40	2420.7	124.09	159.04	283.13	0.4473	0.5079	0.9552
45	2728.3	133.61	148.14	281.76	0.4765	0.4656	0.9421
50	3065.2	143.65	135.93	279.58	0.5067	0.4206	0.9273
55	3433.7	154.41	121.89	276.30	0.5384	0.3715	0.9099
60	3836.9	166.28	105.04	271.33	0.5729	0.3153	0.8882
65	4278.3	180.32	82.95	263.26	0.6130	0.2453	0.8583
70	4763.1	202.24	43.40	245.64	0.6752	0.1265	0.8017
71.3	4901.2	226.46	0	226.46	0.7449	0	0.7449

TABLE B.4.2 (continued)  
Superheated R-410a

Temp. (°C)	$v$ (m <sup>3</sup> /kg)	$u$ (kJ/kg)	$h$ (kJ/kg)	$s$ (kJ/kg-K)	$v$ (m <sup>3</sup> /kg)	$u$ (kJ/kg)	$h$ (kJ/kg)	$s$ (kJ/kg-K)
	1800 kPa (28.22°C)				2000 kPa (32.31°C)			
Sat.	0.01376	259.38	284.15	0.9818	0.01218	259.72	284.09	0.9731
40	0.01534	272.67	300.29	1.0344	0.01321	269.07	295.49	1.0099
60	0.01754	292.34	323.92	1.1076	0.01536	289.90	320.62	1.0878
80	0.01945	310.76	345.77	1.1713	0.01717	308.88	343.22	1.1537
100	0.02119	328.84	366.98	1.2297	0.01880	327.30	364.91	1.2134
120	0.02283	346.93	388.03	1.2847	0.02032	345.64	386.29	1.2693
140	0.02441	365.24	409.17	1.3371	0.02177	364.12	407.66	1.3223
160	0.02593	383.85	430.51	1.3875	0.02317	382.86	429.20	1.3732
180	0.02741	402.82	452.16	1.4364	0.02452	401.94	450.99	1.4224
200	0.02886	422.19	474.14	1.4839	0.02585	421.40	473.10	1.4701
220	0.03029	441.97	496.49	1.5301	0.02715	441.25	495.55	1.5166
240	0.03170	462.16	519.22	1.5753	0.02844	461.50	518.37	1.5619
260	0.03309	482.77	542.34	1.6195	0.02970	482.16	541.56	1.6063
280	0.03447	503.78	565.83	1.6627	0.03095	503.21	565.12	1.6497
300	0.03584	525.19	589.70	1.7051	0.03220	524.66	589.05	1.6922
320	0.03720	546.98	613.94	1.7467	0.03343	546.49	613.35	1.7338
340	0.03855	569.15	638.54	1.7875	0.03465	568.69	637.99	1.7747
	3000 kPa (49.07°C)				4000 kPa (61.90°C)			
Sat.	0.00729	258.19	280.06	0.9303	0.00460	250.37	268.76	0.8782
60	0.00858	274.96	300.70	0.9933	—	—	—	—
80	0.01025	298.38	329.12	1.0762	0.00661	285.02	311.48	1.0028
100	0.01159	319.07	353.84	1.1443	0.00792	309.62	341.29	1.0850
120	0.01277	338.84	377.16	1.2052	0.00897	331.39	367.29	1.1529
140	0.01387	358.32	399.92	1.2617	0.00990	352.14	391.75	1.2136
160	0.01489	377.80	422.49	1.3150	0.01076	372.51	415.53	1.2698
180	0.01588	397.46	445.09	1.3661	0.01156	392.82	439.05	1.3229
200	0.01683	417.37	467.85	1.4152	0.01232	413.25	462.52	1.3736
220	0.01775	437.60	490.84	1.4628	0.01305	433.88	486.10	1.4224
240	0.01865	458.16	514.11	1.5091	0.01377	454.79	509.85	1.4696
260	0.01954	479.08	537.69	1.5541	0.01446	475.99	533.83	1.5155
280	0.02041	500.37	561.59	1.5981	0.01514	497.51	558.08	1.5601
300	0.02127	522.01	585.81	1.6411	0.01581	519.37	582.60	1.6037
320	0.02212	544.02	610.37	1.6833	0.01647	541.55	607.42	1.6462
340	0.02296	566.37	635.25	1.7245	0.01712	564.06	632.54	1.6879
360	0.02379	589.07	660.45	1.7650	0.01776	586.90	657.95	1.7286

## Lösningförslag Termodynamik 13-01-15

Definitioner  $\text{kJ} := 1000 \cdot \text{J}$

### Uppgift 1 - Gasturbin/Brayton

$$\text{Givna data:} \quad C_p := 1004 \cdot \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad \overset{\text{www}}{R} := 8.3143 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad M_{\text{gas}} := 29 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$$

$$T_A := 300 \cdot \text{K} \quad P_A := 100 \cdot \text{kPa} \quad T_C := 1600 \cdot \text{K} \quad W_{\text{netto}} := -100 \cdot \text{MW}$$

$$P_B := 14 \cdot P_A \quad \kappa := 1.4$$

$$\text{Verkningsgrader} \quad \eta_{\text{turbin}} := 0.85 \quad \eta_{\text{kompressor}} := 0.80$$

Gasturbincykel (Braytoncykeln) är isobar mellan B och C, samt mellan D och A.  
Det innebär

$$P_C := P_B \quad P_D := P_A$$

Förloppen A till B-ideal och C till D-ideal är isentropa. För ett isentropiskt förlopp för idealgas gäller

$$T_{B\_ideal} := T_A \cdot \left( \frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{R}{C_p \cdot M_{\text{gas}}}} \quad T_{D\_ideal} := T_C \cdot \left( \frac{P_D}{P_C} \right)^{\frac{R}{C_p \cdot M_{\text{gas}}}}$$

$$T_{B\_ideal} = 637.393 \text{ K}$$

$$T_{D\_ideal} = 753.068 \text{ K}$$

Med hjälp av definitionen på verkningsgrad så fås TB och TD

$$T_B := T_A + \frac{T_{B\_ideal} - T_A}{\eta_{\text{kompressor}}} \quad T_D := T_C + \eta_{\text{turbin}} \cdot (T_{D\_ideal} - T_C)$$

$$T_B = 721.741 \text{ K}$$

$$T_D = 880.108 \text{ K}$$

a) Sökt är cykelns termiska verkningsgrad, som är (avgivet nettoarbete)/(tillfört värme), dvs  $(\text{massflöde} \cdot C_p \cdot ((T_C - T_D) - (T_B - T_A))) / (\text{massflöde} \cdot C_p \cdot (T_C - T_B))$ , som vid konstant  $C_p$  kan förenklas till

$$\eta_{\theta} := \frac{T_C - T_D - (T_B - T_A)}{T_C - T_B} \quad \eta_{\theta} = 0.339$$

b) Sökt är även kompressoreffekten. För att beräkna den så behöver vi massflödet, som vi får med hjälp av den angivna levererade effekten:

$$\text{massflöde} := \frac{W_{\text{netto}}}{C_p \cdot (T_D - T_C + T_B - T_A)} = 334.064 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$W_{\text{kompressor}} := \text{massflöde} \cdot C_p \cdot (T_B - T_A) = 141.452 \cdot \text{MW}$$

**Svar:**

- Svar: a) Cykelns termiska verkningsgrad är 34%  
 b) Kompressorns driveffekt är 141 MW

**Uppgift 2 - Värmedriven värmepump - R410A**

Vi söker ett förhållande mellan två massflöden som skall göra att den levererade effekten från turbinen blir lika med behovet av tillförd effekt till kompressorn. Dessa hänger ihop via energibalansen:  $W=m\Delta H$ . Vi behöver alltså in- och utloppsentalpier. Vi känner tillstånd i inloppet och vi känner tryck i utloppet. Vi vet också att förloppen genom kompressor/turbin är förlustfria och adiabatiska, dvs de är isentropa. Det gör att vi indirekt känner entropierna i utloppen och därmed är tillstånden i utloppen bestämda.

Termodynamiska data hämtas ur bifogade tabeller:

$$\text{Punkt 1: Tryck 4 MPa och temp 100 C} \quad \underline{H1} := 341.29 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad S1 := 1.0850 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$\text{Punkt 3: Mättad ånga vid -20 C:} \quad H3 := 271.89 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad S3 := 1.0779 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Utloppen har trycket 2 MPa, och med hjälp av entropivärdena ser vi att vi hamnar mellan 40 och 60 C

$$H60C := 320.62 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad H40C := 295.49 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$S60C := 1.0878 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad S40C := 1.0099 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$\text{Interpolation} \quad \alpha_2 := \frac{S1 - S40C}{S60C - S40C} = 0.964 \quad \alpha_4 := \frac{S3 - S40C}{S60C - S40C} = 0.873$$

$$\underline{H2} := H40C + \alpha_2 \cdot (H60C - H40C) = 319.717 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$H4 := H40C + \alpha_4 \cdot (H60C - H40C) = 317.426 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\text{a) Energibalans: } m1 \cdot (H1 - H2) = m3 \cdot (H4 - H3)$$

$$m1_{m3} := \frac{H4 - H3}{H1 - H2} = 2.111$$

b) Energibalans blandning av två strömmar

$$m1H2 + m3H4 = (m1 + m3)H5 \quad H5 := \frac{H2 \cdot m1_{m3} + H4}{m1_{m3} + 1} = 318.98 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\text{Interpolation} \quad \alpha_5 := \frac{H5 - H40C}{H60C - H40C} = 0.935$$

$$t5 := 40 + \alpha_5 \cdot (60 - 40) = 58.695$$

Svar: a) Kvoten mellan massflödena blir 2,1  
 b) Temperaturen ut blir 58,7 C

### Uppgift 3 - realgas - van der Waals tillståndsekvation

$$\text{Givet} \quad a := 0.423 \frac{\text{Pa}}{\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right)^2} \quad b := 3.718 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$C_{p,ig} := 36.5 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$P(\rho, T) := \frac{R \cdot T \cdot \rho}{1 - b \cdot \rho} - a \cdot \rho^2$$

a) Vi har att härleda ett uttryck för entalpiskillanden mellan realgas och idealgas för en viss given tillståndsekvation. Skillnaden skall beräknas för ett visst  $\rho$  och  $T$ .

För att identifiera lämpligt uttryck för beräkningen så måste vi först identifiera vad  $Z$  är funktion av. Med användning av att  $Z = P/(\rho RT)$  så fås

$$Z(\rho, T) := \frac{1}{1 - b \cdot \rho} - \frac{a \cdot \rho}{R \cdot T} \quad \text{Vi ser att } Z \text{ är en funktion av } \rho = 1/V \text{ och } T, \text{ alternativt uttryckt funktion av } V \text{ och } T.$$

I E/L har vi då uttryck givna för A-Aig (7.27/8/27) och S-Sig (7.28/8.28), men inte för det sökta H-Hig. Från definitioner (se 7.20/8.20) har vi dock att  $U = A + TS$  och att  $H = U + PV$ . Det ger att

$(H-Hig)/RT = (A-Aig)/RT + (S-Sig)/R + PV/(RT) - 1$ . Det ger

$$\frac{H - H_{ig}}{R \cdot T} \equiv \int_0^{\rho} \frac{-T}{\rho} \cdot \left( \frac{d}{dT} Z(\rho, T) \right) d\rho + Z(\rho, T) - 1$$

$$\frac{d}{dT} Z(\rho, T) \equiv \frac{a\rho}{RT^2} \quad \int_0^{\rho} \frac{-T}{\rho} \cdot \left( \frac{d}{dT} Z(\rho, T) \right) d\rho \equiv \frac{-a \cdot \rho}{R \cdot T}$$

Vilket efter insättande av uttrycket för  $Z$  och förenkling ger det sökta uttrycket.

$$H_{Hig}(\rho, T) := \frac{R \cdot T \cdot b \cdot \rho}{1 - b \cdot \rho} - 2 \cdot a \cdot \rho$$

b) Givet är

$$\rho_1 := 2300 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \quad \rho_2 := \frac{\rho_1}{10} = 230 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$T_1 := 370 \cdot \text{K}$$

Energibalans ger att entalpiändringen skall vara 0. Vi kan få ett uttryck för entalpiändringen mha av vad vi fått fram under a) och att



$$0 = \Delta H = H_2 - H_1 = H_2 - H_{2ig} + (H_{2ig} - H_{1ig}) - (H_1 - H_{1ig})$$

$H_{2ig} - H_{1ig} = C_p(T_2 - T_1)$ , vilket gör att vi kan lösa ut den sökta temperaturen  $T_2$

$$T_2 := \frac{2 \cdot a \cdot \rho_2 + H_{Hig}(\rho_1, T_1) + C_{pig} \cdot T_1}{\left( \frac{R \cdot b \cdot \rho_2}{1 - b \cdot \rho_2} \right) + C_{pig}} = 329.256 \text{ K}$$

$$P_2 := P(\rho_2, T_2) = 6.127 \times 10^5 \text{ Pa}$$

**Svar: Temperaturen blir 329 K och trycket 0,61 MPa efter strypventilen**

## Lösningsförslag till tentamen i Termodynamik 2013-01-15, uppgifterna 4 och 5

**4.a)** Första huvudsatsen  $dU = dQ + dW$ , andra huvudsatsen (reversibel process)  $dS = dQ/T$  och reversibelt EC-arbete  $dW = -PdV$  ger  $dU = TdS - PdV$ . Dividera med  $dP$  vid konstant  $T$ :

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

Nu behöver vi en Maxwellrelation. Variabler:  $(T, P) \implies G = G(T, P)$ :

$$\begin{aligned} dG &= d(H - TS) = dH - TdS - SdT = d(U + PV) - TdS - SdT \\ &= TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT = -SdT + VdP. \end{aligned}$$

Den fundamentala ekvationen för  $dG$  ger att:

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

De blandade andraderivatorna:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\right]_T &= \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T, \\ \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right]_P &= \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \end{aligned}$$

Andraderivatorna är lika eftersom  $dG$  är en exakt differential, dvs

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

Vi finner att

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

Q.E.D

**4.b** Isoterm tryckändring (utnyttja att  $V = M/\rho$  och  $\alpha_P$  får betraktas som konstanter):

$$\Delta S = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \text{/Maxwell/} = - \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \approx -\alpha_P V \Delta P,$$

där molvolymen  $V$  fås via molmassan och densiteten,

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} = \frac{M}{V}, \quad M = 92.138 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}.$$

$$\Delta S = -1.09 \cdot 10^{-3} \times \frac{92.138 \cdot 10^{-3}}{861} \times 9 \cdot 10^5 = -0.10498 \approx -\mathbf{0.105} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

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

Vi behöver ett beräkningsbart uttryck. Från den fundamentala ekvationen för  $dG = -SdT + VdP$  fås

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V, \quad \text{vilket ger:}$$

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V dP \approx \frac{M}{\rho} \Delta P = \mathbf{96.312} \text{ J mol}^{-1}.$$

Vi har konstant  $T$ :

$$\Delta G = \Delta(H - TS) = \Delta H - T\Delta S,$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = 96.312 + 293 \times (-0.10498) = \mathbf{65.55} \text{ J mol}^{-1}.$$

Alternativt kan vi utnyttja resultatet från uppgift a, dvs

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

$$\Delta U = -VT\alpha_P \Delta P$$

$$\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + V\Delta P = (1 - T\alpha_p)V\Delta P \approx 65.55 \text{ J mol}^{-1}.$$

**5.a)** Utgångspunkten är lämpligen Clapeyrons ekvation,

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

vilken gäller för alla i problemet aktuella fasövergångar. Om vi betraktar ångan som en ideal gas och försummar ångans molvolym vid sidan av molvolymen för den kondenserade fasen samt betraktar omvandlingsentalpin som

approximativt konstant fås Clausius-Clapeyrons ekvation, vilken kan skrivas på formen

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

Denna typ av uttryck bör approximativt beskriva ångbildning från fast fas och vätskefas. Genom att jämföra med givna ångtrycksekvationer finner vi

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{sub}}H &= 7251R \approx 60288 \text{ J mol}^{-1}, \\ \Delta_{\text{vap}}H &= 5356R \approx 44532 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Eftersom  $\Delta_{\text{sub}}H = \Delta_{\text{fus}}H + \Delta_{\text{vap}}H$  fås smältentalpin som  $\Delta_{\text{fus}}H = (7251 - 5356)R = 15756 \approx \mathbf{15.76}$  kJ mol<sup>-1</sup>.

I trippelpunkten måste ångtrycket över fast och vätskeformig I<sub>2</sub> vara lika, dvs  $P_s = P_l$ ,

$$28.152 - 23.253 = -(5356 - 7251)/T \implies T = 386.81 \approx \mathbf{386.8} \text{ K}.$$

Denna temperatur insatt i tryckekvationerna ger  $P = 12168 \approx \mathbf{0.1217}$  bar.

**5.b)** Clapeyrons ekvation för smältningen kan skrivas

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

Vi separerar variabler och integrerar under antagandet att  $\Delta_{\text{fus}}H/\Delta_{\text{fus}}V$  är approximativt konstant

$$\int_{P_1}^{P_2} dP \approx \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\Delta_{\text{fus}}V} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T},$$

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\Delta_{\text{fus}}V} \ln \frac{T_2}{T_1},$$

$$T_2 = T_1 \exp\left(\frac{\Delta_{\text{fus}}V}{\Delta_{\text{fus}}H}(P_2 - P_1)\right).$$

Med  $T_1 = 386.81$  K,  $P_1 = 12168$  Pa,  $\Delta_{\text{fus}}H = 15756$  J mol<sup>-1</sup> och  $\Delta_{\text{fus}}V = 1.086 \cdot 10^{-5}$  m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> fås för  $P_2 = 50 \cdot 10^5$  Pa  $T_2 \approx \mathbf{388.1}$  K.