PROSESSTEKNIKK ØVING 2

Øving 28.1.98

Løsninger

Oppgave 1

For ett mol gass er Van der Waals tilstandsligning:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \tag{1}$$

Kritisk punkt svarer til horisontal vendetangent, dvs. $\frac{dp}{dV} = \frac{d^2p}{dV^2} = 0$ for $p = p_c$, $T = T_c$ og $V = V_c$. Det gir følgende ligninger som må løses:

$$\left.\frac{dp}{dV}\right|_{p=p_c} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \left.\frac{2a}{V^3}\right|_{T=T_c, V=V_c} = 0 \tag{2}$$

$$\left.\frac{d^2p}{dV^2}\right|_{p=p_c} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \left.\frac{6a}{V^4}\right|_{T=T_c, V=V_c} = 0 \tag{3}$$

Ved å multiplisere lign. (2) med $2/(V-b)$ og legge lign. (2) og (3) sammen finner vi:

$$V_c = 3b \tag{4}$$

Lign. (4) innsatt i lign. (1) og (2) gir:

$$\frac{RT_c}{2b} - \frac{a}{9b^2} = p_c \tag{5}$$

$$-\frac{RT_c}{4b^2} + \frac{2a}{27b^3} = 0 \tag{6}$$

Fra lign. (6) finner vi

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \tag{7}$$

Innsetting av lign. (7) i (5) gir

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \tag{8}$$

Vi er imidlertid interesserte i å uttrykke parametrene a og b ved hjelp av V_c, T_c og p_c, ikke omvendt. Det kan vi få til ved å løse lign. (4), (7) og (8) mhp. a og b. Det gir en flertydighet; vi har to parametre som skal uttrykkes ved hjelp av tre variable. Det har vist seg at når a og b

uttrykkes ved hjelp av T_c og p_c, gir det parametre som best reproduserer eksperimentelle data. Vi finner da:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64p_c} \ , \ b = \frac{RT_c}{8p_c} \qquad (8)$$

Innsatt tallverdier gitt i oppgaven finner vi:

$$\underline{a} = \frac{27 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})^2 \times (563 \text{ K})^2}{64 \times 24.6 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} = \underline{3.71 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}}$$

$$\underline{b} = \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 563 \text{ K}}{8 \times 24.6 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} = \underline{2.35 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}$$

Fra lign. (4) finner vi:

$$\underline{V_c} = 3b = \underline{7.04 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}$$

Oppgave 2

a) Utført arbeid (-w) er gitt av

$$-w = \int_{start}^{slutt} p_{ytre} dV \qquad (1)$$

der p_{ytre} er summen av omgivelsenes trykk og den eventuelle motkraften som kan gi et arbeid. Når volumendringen skjer reversibelt, balanserer p_{ytre} med trykket p i gassen. Ved så lavt trykk som her er det rimelig å anta at N_2 er en ideell gass, og p som funksjon av V (for ett mol gass) er gitt av

$$p = \frac{RT}{V} \qquad (2)$$

Lign. (2) innsatt i (1) gir

$$\underline{-w} = RT \int_{V(p=20 \text{ bar})}^{V(p=1 \text{ bar})} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V(p = 1 \text{ bar})}{V(p = 20 \text{ bar})}$$

$$= 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 293 \text{ K} \ln \frac{20}{1} = \underline{7298 \text{ J mol}^{-1}}$$

b) Eneste forskjellen fra a) er at p_{ytre} nå ikke balanserer p, slik at vi må benytte lign. (1) med et konstant ytre trykk. Start- og sluttvolum er de samme som i a).

$$\underline{-w} = p_{ytre}\int_{V(p=20\text{ bar})}^{V(p=1\text{ bar})} dV = 1\text{ bar}\times\left[V(p=1\text{ bar}) - V(p=1\text{ bar})\right] = 1\text{ bar}\times RT\left(\frac{1}{1\text{ bar}} - \frac{1}{20\text{ bar}}\right)$$

$$= 1\text{ bar}\times 8.314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}\times 293\text{ K}\times\left(\frac{1}{1\text{ bar}} - \frac{1}{20\text{ bar}}\right) = \underline{2314\text{ J mol}^{-1}}$$

c) Prosess a) utfører mest arbeid. Forskjellen ligger i at a) må tilføres mer varme (7298 J) enn i b) (2314 J). Varmen tilføres fra omgivelsene, som i tilfelle b) beholder (7298-2314) J = 4984 J mer enn i a). Denne varmemengden utnyttes ikke og representerer tapt arbeid.

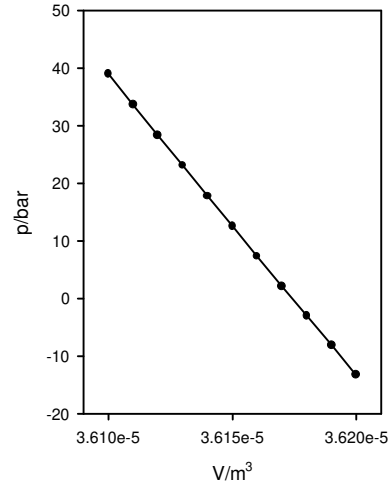
d) Vann er åpenbart ikke en ideell gass, og vi forsøker med Van der Waals tilstandsligning. Vi må beregne

$$w = -\int_{V(p=1\text{ bar})}^{V(p=20\text{ bar})} pdV = -\int_{V(p=1\text{ bar})}^{V(p=20\text{ bar})}\left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right)dV$$

$$= -RT\ln(V-b)\Big|_{V(p=1\text{ bar})}^{V(p=20\text{ bar})} - \frac{a}{V}\Big|_{V(p=1\text{ bar})}^{V(p=20\text{ bar})} \qquad (3)$$

For å finne hvilke volum som tilsvarer trykk på 1 bar og 20 bar, må vi egentlig løse den kubiske tilstandsligningen mhp. *V*. Ved å følge hintet i oppgaven kan vi gjøre det enklere og finne følgende verdier for *p* som funksjon av *V*:

$V\times10^5/\text{m}^3$	p/bar
3.610	39.029
3.611	33.686
3.612	28.368
3.613	23.075
3.614	17.808
3.615	12.566
3.616	7.348
3.617	2.155
3.618	-3.013
3.619	-8.156
3.620	-13.275



Vi ser at trykket varierer lineært med volumet, og at tykkområdet fra 1 til 20 bar tilsvarer en volumendring fra ca. 3.6174×10^{-5} m^3 til ca. 3.6136×10^{-5} m^3 (interpolert lineært mellom de tabulerte verdiene). Disse verdiene innsatt i lign. (3) gir:

$$\underline{\underline{w}} = -RT\ln(V-b)\Big|_{3.6174\times10^{-5}\ \mathrm{m}^3}^{3.6136\times10^{-5}\ \mathrm{m}^3} - \frac{a}{V}\Bigg|_{3.6174\times10^{-5}\ \mathrm{m}^3}^{3.6136\times10^{-5}\ \mathrm{m}^3}$$

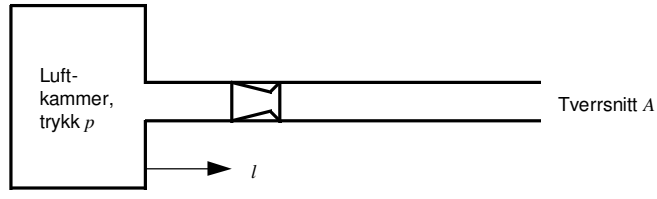
$$= -8.314\ \mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}}\ 293\ \mathrm{K}\ \ln\frac{(3.6136-3.049)\times10^{-5}\ \mathrm{m}^3}{(3.6174-3.049)\times10^{-5}\ \mathrm{m}^3}$$

$$-0.5608\ \mathrm{Pa\ m^6\ mol^{-2}} \times\left(\frac{1}{3.6136\times10^{-5}\ \mathrm{m}^3} - \frac{1}{3.6174\times10^{-5}\ \mathrm{m}^3}\right)$$

$$= 16.34\ \mathrm{J\ mol^{-1}} - 16.30\ \mathrm{J\ mol^{-1}} = \underline{\underline{0.04\ \mathrm{J\ mol^{-1}}}}$$

e) Grunnen til den store forskjellen i arbeid er at væske er mye mindre kompressibel enn gass. Siden arbeid er kraft×veg, og nødvendig veglengde er mindre jo mindre kompressibel systemet er, gir dette et mindre kompresjonsarbeid.

Oppgave 3



a) Dette er ikke en reversibel prosess, men hvis vi regner at det ikke er friksjon i løpet, vil trykket bak kula til enhver tid balansere med trykket foran kula pluss den kraften F som skal til for å akselerere kula. Vi kan sette opp følgende kraftbalanse:

$$pA = p_{ytre}A + F \qquad (1)$$

Arbeidet gassen utførre på kula er da

$$-w_e = Fl = (p - p_{ytre})Al \qquad (2)$$

Vi regner at det ytre trykket er 1 bar. Tverrsnittet av kula er

$$A = \pi r^2 = \pi(2\times10^{-3}\ \mathrm{m})^2 = 1.26\times10^{-5}\ \mathrm{m}^2$$

Siden trykket vil variere etter hvert som kula flytter seg i løpet, må vi beregne arbeidet på en approksimativ måte, f.eks. som gjennomsnittet av det målte trykket mellom to posisjoner. Vi kan da sette opp følgende tabell:

Kulas posisjon, m	0.00	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08
p, bar	30	26.5	25.1	23.8	22.6	21.6	20.6	19.7
p-p_{ytre}, 10^5 Pa	29	25.5	24.1	22.8	21.6	20.6	19.6	18.7
Tillegg i arbeid fra forrige posisjon, J[1)]	0	0.69	0.31	0.30	0.28	0.27	0.25	0.24
Akkumulert arbeid, J	0	0.69	1.00	1.30	1.58	1.85	2.10	2.34

[1)] Beregnet etter lign. (2)

Tilsammen tilføres det 2.34 J til kula

b) Ved munningen av løpet har kula blitt tilført en energimengde på 2.34 J. Dette er nå kulas kinetiske energi, som tilsvarer en hastighet v. Energibalansen gir at

$$\frac{1}{2}mv^2 = 2.34 \text{ J}$$

$$v^2 = \frac{2 \times 2.34 \text{ J}}{0.4 \times 10^{-3} \text{ kg}} = 11700 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$$

$$\therefore \underline{v = 108 \text{ m s}^{-1}}$$

Oppgave 4

a) I SI finner vi følgende verdier for standard dannelsesentalpier:

$\Delta_f H(C_2H_2) = 227$ kJ mol^{-1}

$\Delta_f H(HCl) = -92$ kJ mol^{-1}

$\Delta_f H(CH_2CHCl) = 35$ kJ mol^{-1}

For reakjsonen C_2H_2 (g) + HCl (g) = CH_2CHCl (g) gir det:

$\Delta H^0 = 35\text{-}227\text{-}(\text{-}92)$ kJ = -100 kJ (pr mol HCl omsatt)

Vi velger ett kg HCl omsatt som basis og finner

$$\Delta H^0 = -100 \text{ kJ mol-}1\frac{1000 \text{ g kg}^{-1}}{36.5 \text{ g mol}^{-1}} = -2740 \text{ kJ kg}^{-1}$$

For hvert kg HCl omsatt må det altså fjernes en varmemengde, 2740 kJ, for å holde konstant temperatur. Varmekapasiteten for vann er $C_p = 75$ J K^{-1} mol^{-1} (fra SI). Ett mol vann som varmes opp fra 10 °C til 25 °C har en kapasitet på

$75\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \times (24 - 10)\ \text{K} = 1050\ \text{J mol}^{-1}$

Det krever altså en mengde kjølevann på $\dfrac{2740 \times 10^3\ \text{J}}{1050\ \text{J mol}^{-1}} = 2610\ \text{mol}$.

Dette tilsvarer $2610\ \text{mol} \times 18\ \text{g mol}^{-1} = 46970\ \text{g} = \underline{\underline{47.0\ \text{kg}}}$

b) I dette tilfelle kan noe kjølekapasitet hentes fra reaktantene. I SI finner vi data for C_p for reaktantene: $C_p = 29\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$ for HCl (g) og $C_p = 44\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$ for C_2H_2 (g).
Pr mol HCl omsatt gir reaktantene en varmekapasitet på (29+44) J K^{-1}.

Pr kg HCl omsatt gir de $\dfrac{(29 + 44)\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \times 1000\ \text{g kg}^{-1}}{36.5\ \text{g mol}^{-1}} = 2000\ \text{J K}^{-1}$.

For en temperaturøkning fra 10 °C til 25 °C utgjør reaktantene en kapasitet på

$2000\ \text{J K}^{-1} \times (25 - 10)\ \text{K} = 30\ \text{kJ}$.

I stedet for 2740 kJ er det nå tilstrekkelig å fjerne $(2740 - 30)\ \text{kJ} = 2710\ \text{kJ}$.

Dette krever en vannmengde $\dfrac{2710 \times 10^3\ \text{J}}{1050\ \text{J mol}^{-1}} \times 18\ \text{g mol}^{-1} = 46460\ \text{g} = \underline{\underline{46.5\ \text{kg}}}$