

## Musterlösung Übungsserie 4

### Aufgabe 1 – Chemische Exergie

In einem adiabaten Brenner erfolgt die Verbrennung des Kraftstoffes CH<sub>4</sub> bei konstantem Druck  $p = 1 \text{ atm}$ . Die Luft und der Kraftstoff fließen getrennt in den Brenner unter den Bedingungen  $T_1 = 298 \text{ K}$  und  $p_1 = 1 \text{ atm}$ . Die Abgase verlassen den Brenner bei einer Temperatur  $T_2 = 2300 \text{ K}$  für  $\lambda = 1$ .

- Berechnen Sie die chemische Exergie von 1 mol CH<sub>4</sub>. Wie verhält sich dieser Wert zu der Reaktionsenthalpie (~oberer Heizwert des Brennstoffes:  $H_o$ )?

Für die Zusammensetzung der Umgebungsstoffe wird Modell II der Tabelle A-31 angenommen, bei welchem die Molanteile der einzelnen Komponenten in der Umgebung folgendermassen gegeben sind:

$$X_{N_2}^e = 0.7567$$

$$X_{O_2}^e = 0.2035$$

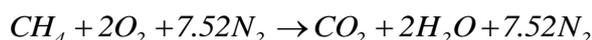
$$X_{H_2O}^e = 0.0312$$

$$X_{CO_2}^e = 0.0003$$

### Lösung:

#### Chemische Exergie des Kraftstoffes (CH<sub>4</sub>)

Die chemische Exergie eines Kraftstoffes ist die theoretisch maximale Arbeit die aus einer Verbrennungskammer genutzt werden kann, wenn der Kraftstoff in die Brennkammer mit  $T_o, P_o$  eintritt und dort vollständig mit den Umgebungsstoffen umgesetzt wird.



$$\Delta Ex_{reaction} = ex_{CO_2} + 2ex_{H_2O} + 7.52ex_{N_2} - ex_{CH_4} - 2ex_{O_2} - 7.52ex_{N_2} = ex_{CO_2} + 2ex_{H_2O} - ex_{CH_4} - 2ex_{O_2}$$

$$\Delta G_{reaction} = g_{CO_2} + 2g_{H_2O} + 7.52g_{N_2} - g_{CH_4} - 2g_{O_2} - 7.52g_{N_2} = g_{CO_2} + 2g_{H_2O} - g_{CH_4} - 2g_{O_2}$$

$$\Delta Ex_{reaction} = \Delta G_{reaction} \text{ gilt bei Standardbedingungen.}$$

So erhält man abschliessend:

$$ex_{CH_4} = g_{CH_4} + 2g_{O_2} - g_{CO_2} - 2g_{H_2O} - 2ex_{O_2} + ex_{CO_2} + 2ex_{H_2O}$$

Man verwendet:  $g_i = g_{f,i}^o + g(T, P) - g(T_{ref}, P_{ref})$ , aber bei  $T=T_1=T_{ref}$  und  $P=P_1=P_{ref}$  ergibt sich

$$g_i = g_{f,i}^o$$

Um die Exergie des Kraftstoffes ( $ex_{CH_4}$ ) zu berechnen werden die tabellierten Werte für die freie Energie nach Gibbs für jede Komponente  $g_{f,i}^o$  (Tabelle A-25) verwendet. Die Exergie der restlichen an der Reaktion teilnehmenden Stoffe ( $ex_{O_2}$ ,  $ex_{CO_2}$ ,  $ex_{H_2O}$ ) wird entweder berechnet, oder es werden die tabellierten Exergie Werte auf Basis des verwendeten Umgebungsmodells genutzt (Tabelle A-26, Modell II).

Die Exergie eines einzelnen Stoffes der Umgebung ist die verfügbare Arbeit über den Gradienten zwischen den Konzentrationen einzelner Stoffe bei Umgebungsbedingungen (sprich mit Partialdruck  $P_i^e$ ) und der Konzentration der gleichen Stoffe, wenn diese als einzige Stoffe in der Umgebung vorliegen würden (also mit Partialdruck  $P_i=P_o$ ).

Die Exergie einer einzelnen Substanz wird wie folgt berechnet:

$$ex_i = (h - h_0) - T_o \cdot (s - s_0) = (h - h_0) - T_o \cdot \left( \left( s_i^0 - R_u \ln \left( \frac{P_o}{P_o} \right) \right) - \left( s_i^0 - R_u \ln \left( \frac{P_i^e}{P_o} \right) \right) \right)$$

Da bei Standardbedingungen operiert wird die Enthalpiedifferenz zu null. Bei der Entropiedifferenz fallen Entropie bei Standardbedingungen weg sowie die Entropie eines allfälligen Druckunterschieds. Es bleibt nur der Entropieanteil aus dem Molanteil bzw. Partialdruckes eines Umgebungsstoffs übrig:

$$ex_i = -R_u T_o \ln \left( \frac{P_i^e}{P_o} \right) = -R_u T_o \ln \left( \frac{X_i^e P_o}{P_o} \right) = -R_u T_o \ln(X_i^e), \text{ wobei } X_i^e \text{ der Mol - Anteil der}$$

Umgebungsstoffe, nach dem verwendeten Modell darstellt.

$$X_{N_2}^e = 0.7567$$

$$X_{O_2}^e = 0.2035$$

$$X_{H_2O}^e = 0.0312$$

$$X_{CO_2}^e = 0.0003$$

Wir verwenden dabei das folgende Modell:

Abschliessend erhält man für die chemische Exergie von Methan mit den Exergien der Umgebungssubstanzen:

$$ex_{CH_4} = g_{CH_4} + 2g_{O_2} - g_{CO_2} - 2g_{H_2O(g)} - 2(-R_u T_o \ln(X_{O_2}^e)) + (-R_u T_o \ln(X_{CO_2}^e)) + 2(-R_u T_o \ln(X_{H_2O}^e))$$

$$\Rightarrow ex_{CH_4} = -50790 + 2 \cdot 0 - (-394380) - 2(-228590) + R_u T_o \ln \left( \frac{(X_{O_2}^e)^2}{X_{CO_2}^e \cdot (X_{H_2O}^e)^2} \right) = 830159.5 \left[ \frac{J}{mol} \right]$$

Bei Verwendung der tabellierten Werte für die Exergie der Umgebungsstoffe berechnen wir:

$$ex_{CH_4} = g_{CH_4} + 2g_{O_2} - g_{CO_2} - 2g_{H_2O(g)} - 2ex_{O_2} + ex_{CO_2} + 2ex_{H_2O(g)} = 800770 - 2 \cdot 3970 + 19870 + 2 \cdot 9500 = 831'700 \left[ \frac{J}{mol} \right]$$

$$ex_{CH_4} = g_{CH_4} + 2g_{O_2} - g_{CO_2} - 2g_{H_2O(l)} - 2ex_{O_2} + ex_{CO_2} + 2ex_{H_2O(l)} = 809360 - 2 \cdot 3970 + 19870 + 2 \cdot 900 = 823'090 \left[ \frac{J}{mol} \right]$$

Im ersten Ausdruck wird das Wasser als Wasserdampf ( $ex_{H_2O(g)}$ ) und im zweiten als Flüssigkeit ( $ex_{H_2O(l)}$ ) angenommen. Die Tatsache, dass beide Terme denselben Wert ergeben, zeigt, dass die Exergie für die Verflüssigung von Wasser gleich der Exergie für die Vermischung des Wasserdampfes ist. Dies ist der Grund warum die Exergie des Kraftstoffes mit dem oberen Heizwert ( $H_o$ ) verglichen wird.

Der obere Heizwert für  $CH_4$  ist  $890'380 [J/mol]$  was die gesamte Energie des Kraftstoffes beschreibt. Dieser Wert liegt dabei über der Exergie des Kraftstoffes (ungefähr  $831000 [J/mol]$ ).

**Anmerkung:** Die in der Aufgabenstellung angegebene Abgastemperatur ist für die Berechnung der chemischen Exergie von Methan nicht relevant. Sie wird dennoch angegeben um zu verdeutlichen, dass für die Berechnung der chemischen Exergie die Abgase bei  $T_o$ ,  $p_o$  angenommen werden und somit unabhängig von der Art der Umsetzung sind.

## Aufgabe 2 – Flammtemperatur

1. Für eine bestimmte Schweissarbeit wird eine Temperatur von  $T_a = 3250 K$  benötigt. Kann die gewünschte Temperatur erreicht werden wenn der Wasserstoff bei einem Sauerstoffüberschuss von  $\lambda = 2$  verbrennt?



Erster Hauptsatz über den Brenner:  $\Delta H = \dot{Q} - \dot{W}$ , wobei  $\dot{W} = 0$  (da Druckdifferenz über den Brenner null ist), und  $\dot{Q} = 0$  da der Brenner adiabat modelliert wird (siehe Hinweise). Die Enthalpiebilanz berechnet sich zu (Drücke nicht explizit angeschrieben da überall identisch):

$$\Delta H = 0 = \sum_P n_P \cdot (h_{f,P}^0(T_{ref}) + \Delta h_P(T_P)) - \sum_R n_R \cdot (h_{f,R}^0(T_{ref}) + \Delta h_R(T_R))$$

Für 1 mol Wasserstoff (mit  $h_{f,H_2}^0 = 0$ ,  $h_{f,O_2}^0 = 0$  und  $\Delta h_{H_2}(T_{H_2}) = 0$  da  $T_{H_2} = T_{ref}$ ):

$$\Delta h = (h_{f,H_2O(g)}^0(T_{ref}) + \Delta h_{H_2O(g)}(T_{f,ad})) + \frac{1}{2} \cdot \Delta h_{O_2}(T_{f,ad}) - \Delta h_{O_2}(T_{O_2}) = 0$$

$$\underbrace{-h_{f,H_2O(g)}^0(T_{ref}) + h_{H_2O}(T_{ref}) - \frac{1}{2} \cdot h_{O_2}(T_{ref}) + h_{O_2}(T_{O_2})}_L = \underbrace{h_{H_2O}(T_{f,ad}) + \frac{1}{2} \cdot h_{O_2}(T_{f,ad})}_{R(T_{f,ad})}$$

Die linke Seite dieser Gleichung  $L$  ist konstant; die rechte Seite  $R(T_{f,ad})$  wächst mit steigendem  $T_{f,ad}$ . Damit  $L = R(T)$  mit  $T > 3250 \text{ K}$  muss bei  $T = 3250 \text{ K}$   $R(T) \leq L$  sein.

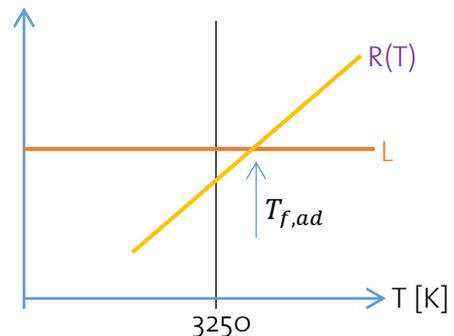
Unter zu Hilfenahme der Tabellen A-25, A-30, folgt für  $T_{f,ad} = 3250 \text{ K}$ :

$$L = 241820 + 9904 - \frac{1}{2} \cdot 8682 + 7275 = 254658$$

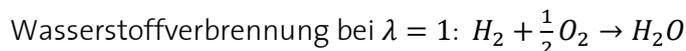
$$R(3250 \text{ K}) = 150272 + \frac{1}{2} \cdot 116827 = 208686$$

$$\Rightarrow 254658 > 208686 \text{ [J/mol}_{H_2}\text{]}$$

$\Rightarrow$  Bedingung erfüllt,  $T_{f,ad} > T_a = 3250 \text{ K}$



2. Wie hoch ist die adiabate Flammtemperatur bei stöchiometrischer Verbrennung ( $\lambda = 1$ )?



Analog zu Teilaufgabe 1 folgt aus dem 1. HS,  $\Delta H = 0$ , und es gilt pro  $1 \text{ mol } H_2$ :

$$\Delta h = \left( h_{f,H_2O(g)}^0(T_{ref}) + \Delta h_{H_2O(g)}(T_{f,ad}) \right) - \frac{1}{2} \Delta h_{O_2}(T_{O_2}) = 0$$

$$\Rightarrow -h_{f,H_2O(g)}^0(T_{ref}) + h_{H_2O}(T_{ref}) - \frac{1}{2} \cdot h_{O_2}(T_{ref}) + \frac{1}{2} \cdot h_{O_2}(T_{O_2}) = h_{H_2O}(T_{f,ad})$$

Mit der gegebenen Approximation  $h_{H_2O}(T) = 40 \cdot T + 20272$  folgt:

$$T_{f,ad} = \frac{1}{40} \cdot \left( 241820 + 9904 - \frac{1}{2} \cdot 8682 + \frac{1}{2} \cdot 7275 - 20272 \right) = 5768.7 \text{ K}$$

### Aufgabe 3: Chemisches Gleichgewicht

In einem druck- und temperaturgeregelten Reaktor befinden sich zu Beginn  $3 \text{ kmol CO}$  und eine unbekannte Menge an  $O_2$ . Nach einiger Zeit erreicht der Inhalt den Gleichgewichtszustand. Im Gleichgewicht befindet sich das System bei einer Temperatur von  $3000 \text{ K}$  und einem Druck von  $5 \text{ atm}$ . Zudem hat sich eine Menge von  $2.5 \text{ kmol CO}_2$  gebildet.

Gleichgewichtsreaktion:



- a) Finden Sie die Gleichgewichtszusammensetzung in kmol unter der Annahme, dass im Gleichgewicht nur  $CO_2$ ,  $CO$  und  $O_2$  vorkommen.



Atombilanzen:

$$C: 3 = a + b$$

$$O: 3 + 2x = 2a + b + 2c$$

$$b = 3 - a$$

$$c = \frac{3 + 2x - 2a - 3 + a}{2} = x - \frac{a}{2}$$

$$n_{tot} = a + b + c = 3 + x - \frac{a}{2}$$

$$K_p(T) = \prod_k \left( \frac{p_k}{p_{ref}} \right)^{v_k'' - v_k'} = \left[ \frac{p_{tot}}{p_{ref} \cdot n_{tot}} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{n_{CO_2}}{n_{CO} \cdot n_{O_2}^{1/2}}$$

$$K_p(T) = \prod_k \left( \frac{p_k}{p_{ref}} \right)^{v_k'' - v_k'} = \left[ \frac{5}{1 \cdot (3 + x - \frac{a}{2})} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{a}{(3 - a) \cdot (x - \frac{a}{2})^{1/2}} = 10^{0.485}$$

Löse die resultierende Gleichung mit Taschenrechner und verwende  $a = 2.5$  aus Aufgabenstellung:

$$x = 4.712$$

$$b = 3 - a = 0.5$$

$$c = x - \frac{a}{2} = 3.462$$

Daraus ergibt sich die Gleichgewichtszusammensetzung bei 3000 K und 5 atm:  
**2.5 kmol  $CO_2$ , 0.5 kmol  $CO$  und 3.462 kmol  $O_2$**

- b) Was passiert mit dem Gleichgewicht, wenn

1. der Druck gesenkt wird?

- i. Das Gleichgewicht verschiebt sich zu den Edukten (Reaktanden).

$$K_p(T) = \left[ \frac{p_{tot}}{p_{ref}} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{X_{CO_2}}{X_{CO} \cdot X_{O_2}^{1/2}}$$

$$K_p(T) = const. \quad \text{if} \quad T = const. \quad \Rightarrow \text{wenn} \quad \left( \frac{p_{tot}}{p_{ref}} \right)^{\frac{1}{2}} \uparrow \quad \text{dann} \quad \frac{X_{CO_2}}{X_{CO} \cdot X_{O_2}^{1/2}} \downarrow$$

$$\text{deshalb} \Rightarrow X_{CO} \cdot X_{O_2}^{1/2} \uparrow$$

2. die Temperatur gesenkt wird? [1 P]

ii. Das Gleichgewicht verschiebt sich zu den Produkten.

$$\Delta H_R = h_{f,CO_2}^0 - h_{f,CO}^0 - h_{f,O_2}^0 = -282'990 \text{ kJ/kmol} < 0$$

Da die Reaktionsenthalpie negative ist, handelt es sich um eine exotherme Reaktion.

$$K_p(T) \uparrow \text{ wenn } T \downarrow$$

c) Berechne den Wert der Gleichgewichtskonstante K bei  $T=2273,15 \text{ K}$  ohne Tabelle.

**Van't Hoff Gleichung:**

$$\frac{d \ln(K_p)}{dT} = \frac{\Delta H_R}{RT^2}$$

$$\ln \left[ \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} \right] = -\frac{\Delta H_R}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$K_p(T_2) = K_p(T_1) \cdot \exp \left( -\frac{\Delta H_R}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right)$$

$$= 3.05492 \cdot \exp \left( -\frac{-282'990 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}}{8.314 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}}} \left( \frac{1}{2273.15 \text{ K}} - \frac{1}{3000 \text{ K}} \right) \right) = 114.97$$

Hinweis: Wir nehmen vereinfacht an, dass die Reaktionsenthalpie unabhängig von der Temperatur ist und wir benutzen hier deshalb die Standardreaktionsenthalpie. Diese Vereinfachung ist in der Regel gerechtfertigt, da die Reaktionsenthalpie auch über ein eher breites Temperaturintervall beinahe konstant ist.

d) Zeichnen Sie qualitativ den Verlauf von  $\ln(K)$  über  $1/T$  in einem Diagramm für die gegebene Reaktion.

