

TENTAMEN I TERMODYNAMIK för K2, Kf2 och TM (KVM091 och KVM090) 2011-01-14 kl. 14.00-18.00

Hjälpmiddel: Kursböckerna "Elliott-Lira: Introductory Chemical Engineering Thermodynamics" och "P. Atkins, L. Jones: Chemical Principles", "Tabeller och diagram i Energi- och kemiteknik" eller "Data och Diagram", "Physics Handbook", "BETA β " 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 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 2011-01-17 på Värmeteknik och maskinläras anslagstavla.

Tentamen kommer att rättas anonymt. Resultat meddelas via LADOK senast 2011-02-01

Granskning får ske 2011-02-03, kl. 11.45-12.25 i Värmeteknik och maskinläras bibliotek.

1. En cyklisk process i en cylinder med rörlig kolv (Dieselcykeln) består av följande delsteg:

1→2	Adiabatisk, reversibel, förlustfri kompression
2→3	Isobar värmning
3→4	Adiabatisk, reversibel, förlustfri expansion
4→1	Isokor kylning

Arbetsmediet kan approximeras med en ideal gas med $C_p = \frac{7}{2}R$. Kompressionsförhållandet (V_1/V_2) är 20, $P_1 = 0,1$ MPa och $T_1 = 300$ K.

- a) Beräkna T_2 (2 p)
- b) Vad blir den högsta temperaturen i cykeln om cykelns termiska verkningsgrad är 60%?
 - i. Ställ upp de ekvationer/samband som behövs för att lösa uppgiften och ange vilka värden som är obekanta. (2 p)
 - ii. Beräkna den högsta temperaturen.
Ledning: Detta görs troligtvis enklast genom att anta värden på temperaturen och beräkna vad verkningsgraden blir. Som svar räcker det att ange ett intervall (på max 500 K) inom vilket den sökta temperaturen ligger. (2 p)

Totalt (6 p)

2. En uppfinnare presenterar en ny apparat som han hävdar kan användas för att återvinna (spill)värme från en luftström och med dess hjälp leverera både arbete och värme vid högre temperatur. Uppfinnaren anger att om bara apparaten har tillräcklig tillgång till kyla vid en temperatur på 25 °C, så kan man vid en tillförsel av 3 mol/s av luft vid 65 °C (luften lämnar utrustningen med en temperatur på 25°C) samtidigt få ut ett axelarbete på 200 W och 400 W värme (vid 100 °C).
- a) Hur stort är kylbehovet?
b) Är det möjligt att åstadkomma det uppfinnaren hävdar? Motivera!
Luft får betraktas som ideal gas med $C_p = 29 \text{ J}/(\text{mol K})$.
3. Vid beräkningar på ångkraftprocessen (Rankine-cykeln), så påstås ofta att pumparbetet är försumbart. Vi skall i denna uppgift undersöka detta lite närmare.

(6 p)

Antag att vi har en standard, enkel, Rankine-cykel, dvs att utloppet från kondensorn består av mättad vätska och att tryckförändringar i kondensorn resp. förångare/kokare kan försummas. Följande data gäller:

Temperatur före turbin	550 °C
Tryck före turbin	10 MPa
Temperatur i kondensorn	20 °C
Turbinens isentropverkningsgrad	0,82
Pumpens isentropverkningsgrad	0,8

Hur stor andel av det från turbinen levererade arbetet krävs för att klara pumparbetet? Det är tillåtet (men inte nödvändigt) att göra mindre approximationer vid beräkningen av pumparbetet. De skall i så fall motiveras.

(6 p)

4. a) Entalpins isoterma tryckberoende ges av sambandet

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

Visa, utgående från ekvationen ovan (du behöver alltså **inte** gå tillbaka till huvudsatser, definitioner och generella räkneregler för partiella derivator), att det isoterma tryckberoende hos C_P ges av sambandet

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P. \quad (2 \text{ p})$$

b) Visa att för en gas som beskrivs av den trunkerade virialekvationen $PV = RT + BP$ så gäller vid en isoterm tryckändring att

$$\Delta C_P = -T \frac{d^2 B}{dT^2} \Delta P. \quad (2 \text{ p})$$

c) För metan $\text{CH}_4(\text{g})$ gäller i temperaturintervallet $160 \leq T/\text{K} \leq 210$ att $B(T) = a + bT + cT^2$, $a = -676.485 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $b = 4.70818 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $c = -0.0092382 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$. Vid 1.00 bar och 200 K är $C_P = 33.784 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Beräkna fugacitetskoefficienten (φ) och C_P vid 20.0 bar och 200 K. (2 p)

Totalt: 6 poäng

5. En experimentell apparatur består av en behållare med 1.00 mol underkyllt vatten med temperaturen -10.0°C omgiven av en termostat som håller temperaturen konstant. Smältentalpin för is vid 0°C är 6.01 kJ mol^{-1} . Värmekapaciteten för is kan i intervallet från -10°C till 0°C anses konstant och lika med $C_P(\text{s}) = 36.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Vätskeformigt vatten har i motsvarande intervall värmekapaciteten $C_P(\text{l}) = 77.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, vilken i uppgiften också får approximeras som oberoende av T .

a) Beräkna entropiändringen för vattnet då det fryser vid -10.0°C . Är resultatet i överensstämmelse med dina förväntningar på en spontan process? Kommentera! (4 p)

b) Beräkna den totala entropiändringen för det isolerade systemet vatten plus termostat. (2 p)

Totalt: 6 poäng

Lösningförslag termodynamik 2011-01-14

Uppgift 1 - Dieselcykel

Givet

$$T_1 := 300 \cdot \text{K} \quad \text{Låt } C_p/R \text{ betecknas } C_{p_R}: \quad C_{p_R} := \frac{7}{2}$$

$$V_{\text{kvot}} := \frac{1}{20} \quad P_1 := 0.1 \cdot \text{MPa}$$

a)

Idealgaslagen ger

$$V_1 := \frac{R \cdot T_1}{P_1} = 0.025 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

För idealgas gäller även att

$$C_{v_R} := C_{p_R} - 1 = 2.5 \quad \text{där } C_{v_R} \text{ står för } C_v/R$$

Från 1 till 2 har vi en isentrop process (adiabatisk, reversibel, förlustfri)
Villkoret att $S=0$, leder med hjälp av E/L ekv 3.23 (den vänstra) till

$$T_2 := T_1 \cdot V_{\text{kvot}}^{\frac{-1}{C_{v_R}}} = 994.336 \text{ K} \quad V_2 := V_1 \cdot V_{\text{kvot}} = 1.247 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

b)

Från 2 till 3 är förloppet isobart. Idealgaslagen ger då $P=RT_2/V_2=RT_3/V_3$, men vi känner inte V_3 eller T_3 . T_3 är för övrigt den temperatur vi söker.

$$V_3(T_3) := \frac{V_2 \cdot T_3}{T_2}$$

Från 3 till 4 är förloppet återigen isentrop. Från 4 till 1 är det isokort, varför $V_4=V_1$.

$$V_4 := V_1 \quad T_4(T_3) := T_3 \cdot \left(\frac{V_4}{V_3(T_3)} \right)^{\frac{-1}{C_{v_R}}}$$

Den termiska verkningsgraden definieras som $\eta = \frac{-W_{\text{net}}}{Q_H}$

$$\frac{-W_{\text{net}}}{Q_H} = \frac{Q_H + Q_C}{Q_H} = 1 + \frac{Q_C}{Q_H} = 1 + \frac{C_v(T_1 - T_4)}{C_p(T_3 - T_2)}$$

Vi har alltså kommit fram till att om vi gissar T_3 så kan verkningsgraden beräknas.

$$\eta(T_3) := 1 + \frac{C_{v_R} \cdot (T_1 - T_4(T_3))}{C_{p_R} \cdot (T_3 - T_2)}$$

c)

Vi söker nu den temperatur som ger en verkningsgrad på 60%.

Eftersom det räcker att ange ett intervall på 500 K, så gissar vi på två värden som är högre än T2 och som skiljer sig 500 K

$$T_{\text{giss1}} := 1500 \cdot \text{K} \quad T_{\text{giss2}} := 2000 \cdot \text{K}$$

$$\text{Fel1} := \eta(T_{\text{giss1}}) - 0.6 = 0.07 \quad \text{Fel2} := \eta(T_{\text{giss2}}) - 0.6 = 0.046$$

Från detta kan vi dra slutsatsen att högsta temperaturen är högre än båda våra gissningar. Felet har minskat med 0.024 när temperaturen ändrats 500 K, vilket ledet till slutsatsen att om funktionen är någorlunda linjär, så ligger sökt temperatur ca 1000 K högre. Nästa gissning är då 3000 K.

$$T_{\text{giss3}} := 3000 \cdot \text{K} \quad \eta(T_{\text{giss3}}) = 0.605 \quad \text{Fel3} := \eta(T_{\text{giss3}}) - 0.6 = 5.47 \times 10^{-3}$$

Vi ser att vi kommit betydligt närmare. Nästa gissning lägger jag 500 K högre, dvs 3500 K

$$T_{\text{giss4}} := 3500 \cdot \text{K} \quad \eta(T_{\text{giss4}}) = 0.588 \quad \text{Fel4} := \eta(T_{\text{giss4}}) - 0.6 = -0.012$$

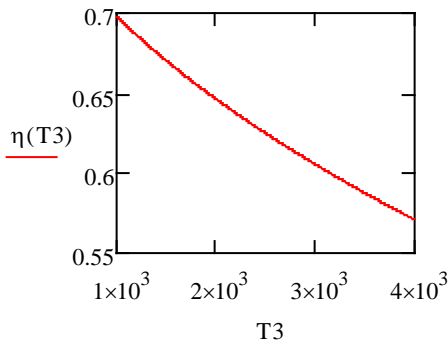
Det betyder att vi nu funnit det sökta intervallet

Svar: a) T2 är 994 K c) Den högsta temperaturen ligger mellan 3000 och 3500 K

Kommentar: med hjälp av värdena för 300 K och 3500 K, så kan vi komma ännu närmare:

$$T_{\text{giss5}} := T_{\text{giss3}} - \text{Fel3} \cdot \frac{(T_{\text{giss4}} - T_{\text{giss3}})}{\text{Fel4} - \text{Fel3}} = 3.152 \times 10^3 \text{ K}$$

$$\eta(T_{\text{giss5}}) = 0.6$$



Uppgift 2 - Energi och entropibalans

Givna data: Observera att referensriktning är "till systemet" Låt Q_H beteckna värme tillfört vid den höga temperaturen och Q_C den vid den låga temperaturen och Work arbete..

$$Q_H := -400 \cdot \text{W}$$

$$T_H := (100 + 273.15) \cdot \text{K}$$

$$T_C := (25 + 273.15) \cdot \text{K}$$

$$\text{Work} := -200 \cdot \text{W}$$

$$C_p := 29 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad n := 3 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

$$T_{\text{in}} := (65 + 273.15) \cdot \text{K} = 338.15 \text{ K}$$

$$T_{\text{ut}} := (25 + 273.15) \cdot \text{K} = 298.15 \text{ K}$$

a) Från energibalans (och att för idealgas är $\Delta H = C_p \Delta T$)

$$Q_C := n \cdot C_p \cdot (T_{\text{ut}} - T_{\text{in}}) - Q_H - \text{Work} = -2.88 \times 10^3 \text{ W}$$

b) Använd entropibalans för att undersöka om processen är termodynamiskt möjlig. Villkoret är att genererad entropi måste vara > 0 . Entropibalans:

$$0 \equiv n \cdot S_{\text{in}} - n \cdot S_{\text{ut}} + \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} + S_{\text{gen}}$$

För idealgas, konstant P, gäller $\Delta S = S_{\text{ut}} - S_{\text{in}} = C_p \ln(T_{\text{ut}}/T_{\text{in}})$ (E/L 3.23)

$$S_{\text{gen}} := \left(n \cdot C_p \cdot \ln\left(\frac{T_{\text{ut}}}{T_{\text{in}}}\right) - \frac{Q_H}{T_H} \right) - \frac{Q_C}{T_C} = -0.221 \cdot \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{s}}$$

Svar: a) Kylbehovet är 2.88 kW.

b) Eftersom genererad entropi inte kan vara negativ, så är processen inte termodynamiskt möjlig.

Kommentar: Det går att beräkna ett minsta möjligt flöde för att processen skall vara möjlig genom att anta $S_{\text{gen}}=0$:

$$n_{\text{min}} := \frac{\frac{-Q_H}{T_H} + \frac{Q_H + \text{Work}}{T_C}}{C_p \cdot \left(\frac{T_{\text{ut}} - T_{\text{in}}}{T_C} - \ln\left(\frac{T_{\text{ut}}}{T_{\text{in}}}\right) \right)} = 3.922 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

Uppgift 3 - Rankine-cykel

Givet $\eta_{\text{turbin}} := 0.82$ $\eta_{\text{pump}} := 0.8$

Från tabell E7 i Elliott-Lira har vi

$$\text{Före turbin (T=550 C)} \quad P_3 := 10 \cdot \text{MPa} \quad H_3 := 3502 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad S_3 := 6.7585 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Vid kondensortryck ($T_{\text{sat}}=20\text{C}$)

$$P_{\text{kond}} := 0.002339 \cdot \text{MPa}$$

$$H_{20L} := 83.91 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$H_{20V} := 2537.52 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$S_{20L} := 0.2965 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$S_{20V} := 8.6660 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Efter ideal (isentrop) expansion till kondensortryck

$$S_{4\text{is}} := S_3 \quad q_{4\text{is}} := \frac{S_{4\text{is}} - S_{20L}}{S_{20V} - S_{20L}} = 0.772$$

$$H_{4\text{is}} := H_{20L} \cdot (1 - q_{4\text{is}}) + H_{20V} \cdot q_{4\text{is}} = 1.978 \times 10^3 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$W_{\text{turb}} := (H_{4\text{is}} - H_3) \cdot \eta_{\text{turb}} = -1.249 \times 10^3 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Återstår att beräkna pumpens arbete

Metod 1 (mha tabell)

Före pump (=utlopp kondensor)

$$S_5 := S_{20L}$$

$$H_5 := H_{20L}$$

Trycket höjs i pumpen till samma som P3, ut tabell för underkyld vätska fås för 10 MPa

$$SP_{6_20C} := 0.2943 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$SP_{6_40C} := 0.5685 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$P_6 := P_3$$

$$HP_{6_20C} := 93.3 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$HP_{6_40C} := 176.4 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$x := \frac{S_5 - SP_{6_20C}}{SP_{6_40C} - SP_{6_20C}} = 8.023 \times 10^{-3}$$

$$t_{1\text{is}} := 20 \cdot (1 - x) + 40 \cdot x = 20.16$$

$$H_{6\text{is}} := HP_{6_20C} \cdot (1 - x) + HP_{6_40C} \cdot x = 93.967 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$W_{\text{pump}} := \frac{H_{6\text{is}} - H_5}{\eta_{\text{pump}}} = 12.571 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\text{Andel} := \frac{W_{\text{pump}}}{-W_{\text{turb}}} = 1.006 \cdot \%$$

Om förloppet approximeras som isotermt

$$W_{\text{pump}_t} := \frac{(HP6_{20C} - H5)}{\eta_{\text{pump}}} = 11.738 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\text{Andel}_t := \frac{W_{\text{pump}_t}}{-W_{\text{turbin}}} = 0.939\%$$

Metod 2 (mha bra approx för entalpiändring för isotermt förlopp för vätskefas)

E L ekvation 2.32 + kommentar liten temperaturändring

$$v_{L20} := 0.001002 \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \quad \Delta H := v_{L20} \cdot (P3 - P_{\text{kond}}) = 10.018 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$W_{\text{pump}_a} := \frac{\Delta H}{\eta_{\text{pump}}} = 12.522 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad \text{Andel}_a := \frac{W_{\text{pump}_a}}{-W_{\text{turbin}}} = 1.002\%$$

Svar: ca 1 % av den i turbinen levererade effekten behövs för att driva pumpen

Kortfattade lösningsförslag till tentamen i Termodynamik 2011-01-14, uppgifterna 4 och 5

4.a) Genom att utnyttja Maxwellrelationen

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

får vi

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

Derivera ekvationen ovan med avseende på T vid konstant P :

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Deriveringsordningen kan ändras i vänsterledet:

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

Med definitionen av C_P fås

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P. \quad \text{Q.E.D}$$

4.b) Enligt virialekvationen gäller [eftersom $B = B(T)$]:

$$V = \frac{RT}{P} + B, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + \frac{dB}{dT}, \quad \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = \frac{d^2 B}{dT^2}.$$

Sätt in i det generella sambandet och integrera:

$$\int_{C_P(P_1)}^{C_P(P_2)} dC_P = \int_{P_1}^{P_2} \left[-T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P\right] dP = -T \frac{d^2 B}{dT^2} \int_{P_1}^{P_2} dP,$$

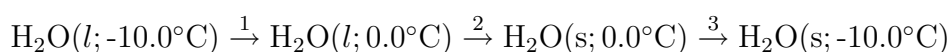
$$C_P(P_2) - C_P(P_1) = -T \frac{d^2 B}{dT^2} (P_2 - P_1)$$

$$\Delta C_P = -T \frac{d^2 B}{dT^2} \Delta P. \quad \text{Q.E.D}$$

4.c) Vid 200 K finner vi $B \approx -104.377 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, vilket med $P = 20 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ger (Elliott/Lira s. 269) $\varphi = \exp(BP/RT) \approx \mathbf{0.882}$.

Vi har att $d^2B/dT^2 = 2c$, dvs $\Delta C_P = -T(2c)\Delta P$
 $= -200 \times [2(-0.0092382 \cdot 10^{-6})] \times 19 \cdot 10^5 \approx 7.021 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$,
 $C_P = 33.784 + 7.021 \approx \mathbf{40.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$.

5.a) Processen är irreversibel, men S är en tillståndsfunktion. Vi väljer en reversibel väg (som är enkelt beräkningsbar):



1. Värmning av $\text{H}_2\text{O}(l)$:

$$\Delta S_1 = \int_{263.15}^{273.15} \frac{C_P(l)}{T} dT = 77.2 \ln \frac{273.15}{263.15} \approx 2.879 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

2. Fasomvandling vid jämvikt:

$$\Delta S_2 = \frac{-\Delta_{\text{fus}}H}{T_f} = \frac{-6010}{273.15} = -22.003 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

3. Kylning av $\text{H}_2\text{O}(s)$:

$$\Delta S_3 = \int_{273.15}^{263.15} \frac{C_P(s)}{T} dT = 36.8 \ln \frac{263.15}{273.15} \approx -1.373 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Totalt för vattnet ("systemet"):

$$\Delta S = \sum_i \Delta S_i = -20.496 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \approx \mathbf{-20.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

Alla spontana processer är förenade med en ökning av den totala entropin (sluttillståndet är sannolikare än begynnelsestillståndet). Vi har ovan endast betraktat vattnet ("systemet") och inte tagit hänsyn till entropiändringen i termostaten ("omgivningen").

5.b) Entropiändringen för “omgivningen”, dvs termostaten, ges av $\Delta S_{\text{surr}} = -Q/T$, där Q är totala värmemängden som tillförts *systemet* och $T = 263.15$ K.

1. Värmning av $\text{H}_2\text{O}(l)$:

$$Q_1 = \int_{263.15}^{273.15} C_P(l) dT = 77.2 \times 10.0 = 772 \text{ J mol}^{-1}$$

2. Fasomvandling vid jämvikt:

$$Q_2 = -\Delta_{\text{fus}}H = -6010 \text{ J mol}^{-1}$$

3. Kylning av $\text{H}_2\text{O}(s)$:

$$Q_3 = \int_{273.15}^{263.15} C_P(s) dT = 36.8 \times (-10.0) = -368.0 \text{ J mol}^{-1}$$

Totalt fås $Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = -5606 \text{ J mol}^{-1}$. Entropiökningen hos termostaten är

$$\Delta S_{\text{surr}} = \frac{5606}{263.15} = 21.303 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Den totala entropiändringen för system och omgivning blir

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_{\text{surr}} = -20.496 + 21.303 = \mathbf{0.8} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} > 0.$$

För ett isolerat system är $dQ = 0$. Enligt 2:a huvudsatsen ($dS \geq dQ/T$) kommer dS att vara noll vid jämvikt. Vi finner att den totala entropin ökar, vilket indikerar en spontan (irreversibel) process. Och det stämmer bra med vår erfarenhet: underkylt vatten fryser spontant till is.