

TENTAMEN I TERMODYNAMIK för K2, Kf2 och TM2 (KVM091 och KVM090) 2014-01-14 kl. 08.30 - 12.30

Hjälpmiddel: Kursböckerna "Elliott-Lira: Introductory Chemical Engineering Thermodynamics" inklusive utdelat "Komplettering av föreläsningmaterial" (13/xx sidor) 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. 09.30 kommer Lennart Vamling, ankn. 3021 eller Nikola Markovic, ankn. 3114, att första gången vara tillgänglig i skrivsalen.

Lösningar finns anslagna 2014-01-15 på Värmeteknik och maskinläras anslagstavla.

Tentamen kommer att rättas anonymt. Resultat meddelas via LADOK senast 2014-02-03

Granskning får ske 2014-02-04 kl. 12.00 - 12.30 och 2014-02-18, kl. 12.00 - 12.30 i Värmeteknik och maskinläras bibliotek. Därefter kan tentor hämtas ut från Energi och miljöstentamensexpedition, EDIT-huset, plan 3, ingång Maskingränd, rum 3434A (öppet mån-fre 12.30-14.30)

1. Den s.k. Atkinsoncykeln är en cyklisk process i en cylinder med rörlig kolv som ofta används för att approximera förloppet i de motorer som idag används i en del hybridbilar. Cykeln består av följande delsteg:
1→2 Isentrop kompression
2→3 Isokor värmning
3→4 Isentrop expansion
4→1 Isobar kylning

Kompressionsförhållandet (V_1/V_2) är 10, det s.k. expansionsförhållandet (V_4/V_3) är 13, mängden gas i cylindern är 0,1 mol, $P_1 = 98$ kPa och $T_1 = 300$ K.

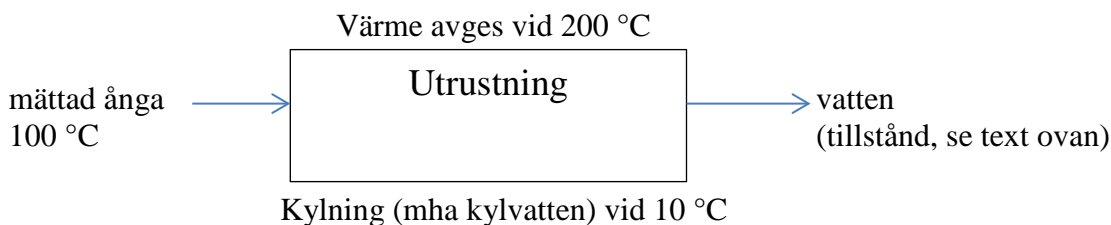
- a) Beräkna T_2 , T_3 , och T_4 !
- b) Beräkna hur mycket värme som behöver tillföras i steget 2→3

Arbetsmediet kan approximeras med en ideal gas med $C_p = 29,0$ J/(mol K) och $\kappa = C_p/C_v = 1,40$.

(6 p)

2. En uppfinnare påstår att han har fått fram en utrustning som bara behöver tillföras mättad ånga med temperaturen 100 °C för att, genom en komplicerad process i flera steg, kontinuerligt vid temperaturen 200 °C kunna leverera $1,3\text{ MJ}$ värme per kg tillförd ånga.
- Är denna process termodynamiskt möjlig med de data som är givna ovan?
 - Vid vilken mängd levererat värme (vid 200 °C) går gränsen mellan vad som är termodynamiskt möjligt och omöjligt?

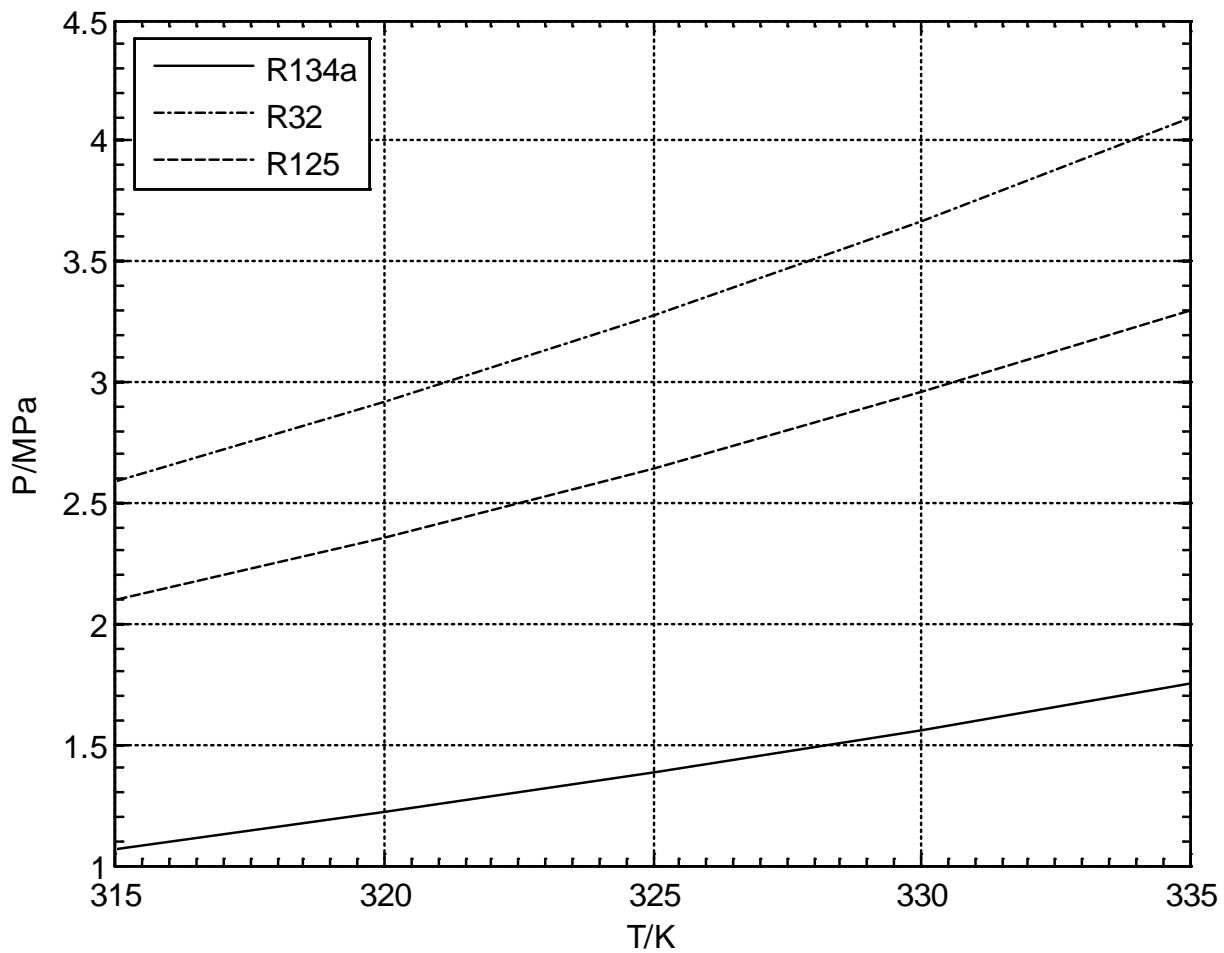
Antag ”steady-state” och att kylvatten med temperaturen $10,0\text{ °C}$ finns tillgängligt i obegränsad mängd. Välj, bland möjliga, ett tillstånd (T, P, \dots) på det utgående flödet så att vad som är termodynamiskt möjligt maximeras.



(6 p)

3. Ett i värmepumpar vanligt förekommande arbetsmedium är R407C, som är en blandning som består av $43,9\text{ mol\%}$ R134a, $38,1\text{ mol\%}$ av R32 och $18,0\text{ mol\%}$ av R125. Antag att denna blandning kan anses vara ideal och att trycket är tillräckligt lågt för att Raults lag kan anses giltig. Vi skall nu undersöka förloppet i värmepumpens kondensor för denna blandning lite närmare.
- Om vi, för att få tillräcklig temperatur på vattnet ut till radiatorerna, önskar att arbetsmediets utloppstemperatur ur kondensorn skall vara minst 320 K och att arbetsmediet då skall vara i vätskeform, vilket minsta tryck behövs för att uppnå det?
 - Om vi inte har någon tryckändring i kondensorn, vid vilken temperatur börjar de första vätskedropparna bildas? (Antag att trycket är $2,2\text{ MPa}$ om du inte klarar att lösa uppgift a)).

Om iteration krävs för någon av deluppgifterna räcker det att du kan visa att du hittat en punkt som ligger närmare lösningen än en rimligt vald startgissning. Ångtrycken för de olika ämnena ges i figur på nästa sida:



(6 p)

4. a) Visa utgående från huvudsatser, definitioner och generella räkneregler för partiella derivator, att det isoterma volymsberoendet hos Gibbs funktion kan uttryckas på följande två sätt:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T = V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -V \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T.$$

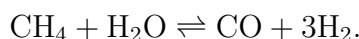
(3 p)

b) Beräkna ändringen i Gibbs och Helmholtz funktioner (ΔG och ΔA) då en mol $O_2(g)$ komprimeras från $V_1 = 0.0200 \text{ m}^3$ till $V_2 = 0.00200 \text{ m}^3$ vid 250.0 K. Gasen beskrivs av den trunkerade virialekvationen $PV = RT + BP$ där $B(T) = -2.56 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ vid 250 K.

(3 p)

Totalt: 6 poäng

5. a) Betrakta följande gasfasjämvikt:



Termodynamiska data (vid 25°C) för reaktanter och produkter:

	CH ₄	H ₂ O	CO	H ₂
$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	-74.81	-241.82	-110.53	0.00
$S^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	186.26	188.83	197.67	130.68
$C_P^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	35.31	33.58	29.14	28.82

Gör med dessa termodynamiska data en så god uppskattning som möjligt av jämviktskonstanten vid 650 K.

(3 p)

b) Vid ett experiment infördes metan och vattenånga hastigt i ett slutet och termostaterat kärl vid 950 K. Omedelbart efter blandningen av gaserna (men innan reaktionen startat) var partialtrycken 1.00 bar av var och en av reaktanterna. Beräkna partialtrycken av alla fyra specierna (behandlade som ideala gaser) vid jämvikt. Jämviktskonstanten vid denna temperatur är 6.18.

(3 p)

Totalt: 6 poäng

Termodynamik 140114 - Lösningsförslag

Definitioner: $\text{kJ} := 1000\text{J}$ $\text{kPa} := 1000\text{Pa}$
 $R := 8.3143 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ $\text{MJ} := 1000\text{kJ}$

Uppgift 1 - Atkinson-cykel

Givna uppgifter

$$T1 := 300\text{K} \quad \text{Kompressions_kvot} := 10 \quad \text{Expansions_kvot} := 13$$

$$\gamma := 1.4 \quad C_p := 29.0 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \quad P1 := 98\text{kPa} \quad n := 0.1\text{mol}$$

$$\text{Ur dessa fås} \quad C_v := \frac{C_p}{\gamma} = 20.714 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

a) Beräkna alla okända temperaturer

Punkt 2 Isentrop kompression från 1

$$V1 := \frac{R \cdot T1}{P1} \quad V2 := \frac{V1}{\text{Kompressions_kvot}}$$

$$T2 := T1 \cdot \left(\frac{V1}{V2} \right)^{\gamma-1} \quad T2 = 753.566\text{K}$$

$$P2 := P1 \cdot \left(\frac{V1}{V2} \right)^{\gamma} \quad P2 = 2.462 \times 10^3 \cdot \text{kPa}$$

Punkt 3 isokor värmning från 2

$$V3 := V2 \quad \text{För att komma vidare behöver vi få fram } P3 - \text{"gå cykeln baklänges" för att få fram den.}$$

$$V4 := V3 \cdot \text{Expansions_kvot}$$

Punkt 4 - isobar kylning från 4 till 1

$$P4 := P1 \quad T4 := \frac{V4 \cdot P4}{R} \quad T4 = 390\text{K}$$

Punkt 3 (forts) - adiabatisk expansion från 3 till 4

$$P3 := P4 \cdot \left(\frac{V4}{V3} \right)^{\gamma} \quad P3 = 3.554 \times 10^3 \cdot \text{kPa}$$

$$T3 := \frac{P3 \cdot V3}{R} \quad T3 = 1.088 \times 10^3 \text{K}$$

b) Beräkna tillfört värme i steget 2-3.

Värmebalans (integrerad) ger $\Delta(nU) = Q_{23}$.

För idealgas så gäller (med konstant C_v) att $\Delta U = C_v \Delta T$

$$Q_{23} := n \cdot C_v \cdot (T_3 - T_2) \quad Q_{23} = 692.824 \text{ J}$$

Svar: a) Temperaturerna är 754 K, 1088 K resp. 390 K
b) Tillfört värme är 693 J

Uppgift 2 Energi och entropibalans

Låt utrustningen utgöra vårt system. Då har vi ett inlopp och ett utlopp, samt värmeutbyte med omgivningen vid två temperaturnivåer (200 C och 10 C). Värmeutbytena kallar vi Q_H resp Q_C . Vid Steady-state ger då energibalansen att

$$0 = mH_{in} - mH_{ut} + Q_H + Q_C$$

Vi kan även ställa upp en entropibalans för systemet. Den ger

$$0 = mS_{in} - mS_{ut} + Q_H/T_H + Q_C/T_C + S_{gen}$$

Vi känner tillståndet vid H_{in} (mättad vattenånga vid 100 C), men vad vet vi om utloppet? Vi vet att vi skall utnyttja det maximalt, dvs vi skall gå till så låg entalpi, dvs så lågt tryck och temperatur som möjligt. Eftersom vi har stor tillgång till kylvatten vid 10 C, så är detta "bästa" tillstånd mättad vätska vid 10 C.

Från tabell så har vi

$$H_{in} := 2675.57 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad S_{in} := 7.3541 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad H_{ut} := 42.02 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad S_{ut} := 0.1511 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Från energibalans så har vi $Q_C = \Delta H - Q_H$. Om vi sätter in detta i entropibalansen, så blir $Q_H = (\Delta S - S_{gen} - \Delta H/T_C) / (1/T_H - 1/T_C)$

$$\text{a) Givet är att } Q_H := 1300 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad T_H := (200 + 273.15) \cdot \text{K} \quad T_C := (10 + 273.15) \cdot \text{K}$$

$$\text{Från tabellvärdena har vi } \Delta H := H_{ut} - H_{in} \quad \Delta S := S_{ut} - S_{in}$$

Ur ekvationen ovan får vi då genererad entropi

$$S_{gen} := Q_H \cdot \left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_H} \right) + \Delta S - \frac{\Delta H}{T_C} = 3.942 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad \text{Alltså möjligt då } S_{gen} > 0$$

b) Gränsen för maximalt avgivet värme ($-Q_H_{limit}$) fås då vi har en förlustfri utrustning, dvs då $S_{gen} = 0$.

$$Q_H_{limit} := \frac{\Delta S - \frac{\Delta H}{T_C}}{\frac{1}{T_H} - \frac{1}{T_C}} = -1.479 \times 10^3 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Svar: Med angivna förutsättningar kan apparaten som mest avge 1479 kJ/kg ånga, det uppgivna värdet är alltså termodynamiskt möjligt.

Uppgift 3 - dagg och bubblpunkt

Numrera ämnena enligt R134a=1, R32=2 och R125=3

Låt z beteckna totalsammansättningen

$$\text{Givet} \quad z_1 := 43.9\% \quad z_2 := 38.1\% \quad z_3 := 1 - z_1 - z_2 = 18\%$$

- a) Sökt är lägsta möjliga kondenseringstrycket då utloppet är 320 K och "allt vätska".
Detta innebär att vi söker bubblpunktstrycket för temperaturen 320 K!

$$\text{Givet:} \quad T_{bp} := 320 \cdot \text{K} \quad x_1 := z_1 \quad x_2 := z_2 \quad x_3 := z_3$$

Ur diagrammet vid T=320 K

$$p_{1sat} := 1.21 \cdot \text{MPa} \quad p_{2sat} := 2.92 \cdot \text{MPa} \quad p_{3sat} := 2.35 \cdot \text{MPa}$$

Enligt E/L 9.59/10.20

$$P_{bp} := x_1 \cdot p_{1sat} + x_2 \cdot p_{2sat} + x_3 \cdot p_{3sat} = 2.067 \times 10^6 \text{ Pa}$$

- b) Vi söker nu vid vilken temperatur de första vätskedropparna bildas för det i a) funna kondenseringstrycket.
Det innebär att vi söker daggpunktstemperaturen för trycket 2,067 MPa

$$P_{dp} := P_{bp} \quad y_1 := z_1 \quad y_2 := z_2 \quad y_3 := z_3$$

För ideal blandning så är $P_{dp} = 1 / (y_1/p_{1sat} + y_2/p_{2sat} + y_3/p_{3sat})$

För att få fram mättnadstrycken så behöver vi temperaturen.
Beräkningsgången blir då att gissa en temperatur, beräkna totaltrycket,
kolla hur väl det stämmer med det önskade och därefter justera gissad temperatur
Vi börjar med att kolla med samma temp som bubblpunkten (för att vi redan har data)

$$\underline{p_{1sat}} := 1.21 \cdot \text{MPa} \quad \underline{p_{2sat}} := 2.92 \cdot \text{MPa} \quad \underline{p_{3sat}} := 2.35 \cdot \text{MPa}$$

Enligt E/L 9.60/10.21

$$P_{320K} := \frac{1}{\frac{y_1}{p_{1sat}} + \frac{y_2}{p_{2sat}} + \frac{y_3}{p_{3sat}}} = 1.755 \cdot \text{MPa}$$

För lågt, andra gissning 330 K, läs av i diagram:

$$\underline{p_{1sat}} := 1.55 \cdot \text{MPa} \quad \underline{p_{2sat}} := 3.68 \cdot \text{MPa} \quad \underline{p_{3sat}} := 2.95 \cdot \text{MPa}$$

$$P_{330K} := \frac{1}{\frac{y_1}{p_{1sat}} + \frac{y_2}{p_{2sat}} + \frac{y_3}{p_{3sat}}} = 2.233 \cdot \text{MPa}$$

Det blev lite för högt, ny gissning tas genom interpolation (men mer än hit krävs egentligen inte, eftersom vi funnit en "bättre" punkt.

$$\Delta T := 10 \cdot \frac{(P_{bp} - P_{320K})}{P_{330K} - P_{320K}} = 6.519$$

Ny gissning $T := 326 \cdot K$ Ny avläsning ger

$$p_{1sat} := 1.4 \cdot \text{MPa} \quad p_{2sat} := 3.3 \cdot \text{MPa} \quad p_{3sat} := 2.7 \cdot \text{MPa}$$

$$P_{326K} := \frac{1}{\frac{y_1}{p_{1sat}} + \frac{y_2}{p_{2sat}} + \frac{y_3}{p_{3sat}}} = 2.017 \cdot \text{MPa}$$

Som väntat ganska nära, interpolation ger

$$\Delta T := 4 \cdot \frac{P_{dp} - P_{326K}}{P_{330K} - P_{326K}} = 0.914$$

Nästa gissning är då lämpligtvis 327 K

Alternativt för annat P_{dp} $P_{dp_alt} := 2.2 \cdot \text{MPa}$

Interpolation

$$\Delta T_{alt} := 4 \cdot \frac{(P_{dp_alt} - P_{326K})}{P_{330K} - P_{326K}} = 3.384$$

Svar: a) Lägsta trycket är 2,07 MPa

b) Temperaturen i daggpunkten är ca 327 K (mellan 326 och 330),
alternativt för tryck 2,2 MPa ca 329 K

Kortfattade lösningsförslag till tentamen i Termodynamik 2014-01-14, uppgifterna 4 och 5

4.a) Från definitionerna $G = H - TS$, $H = U + PV$ och $A = U - TS$ fås

$$G = H - TS = U + PV - TS = A + PV,$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T V + P. \quad (1)$$

Första huvudsatsen slutet system $dU = dQ + dW$, andra huvudsatsen (reversibel process) $dS = dQ/T$ och reversibelt EC-arbete $dW = -PdV$ ger $dU = TdS - PdV$. Via definitionen av A fås

$$\begin{aligned} dA &= d(U - TS) = dU - TdS - SdT = TdS - PdV - TdS - SdT \\ &= -SdT - PdV. \end{aligned} \quad (2)$$

För en isoterm process ($dT = 0$) gäller alltså

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P, \quad (3)$$

vilket insatt i (1) ger

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T = V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \quad (4)$$

Derivering av (3) ger

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T = - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \quad (5)$$

vilket insatt i (4) ger

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T = -V \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T. \quad (6)$$

Båda likheterna är därmed bevisade.

4.b) Den finita ändringen av G fås med hjälp av den givna derivatan:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T dV = \int_{V_1}^{V_2} V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV = \int_{P_1}^{P_2} V dP \\ &= \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{RT}{P} + B\right) dP = RT \ln(P_2/P_1) + B(P_2 - P_1), \end{aligned}$$

där V -uttrycket kommer från virialekvationen, liksom integrationsgränserna,

$$V = \frac{RT}{P} + B, \quad P = \frac{RT}{V - B} \quad (P_i/\text{Pa} \approx 103798, 1.02617 \cdot 10^6)$$

Alternativt kan man byta variabel ($dP = -RT/(V - B)^2 dV$) och beräkna

$$\begin{aligned} \Delta G &= \int_{P_1}^{P_2} V dP = -RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{V}{(V - B)^2} dV \\ &= -RT \left[\ln \left(\frac{V_2 - B}{V_1 - B} \right) + \frac{B(V_2 - V_1)}{V_2 - B)(V_1 - B)} \right]. \end{aligned}$$

Vi erhåller (oavsett metod!) $\Delta G \approx 4739 \text{ J mol}^{-1}$.

Från definitionen av G , H och A (se uppgift 4.a ovan) fås

$$\Delta G = \Delta A + \Delta(PV) = \Delta A + B\Delta P,$$

dvs $\Delta A = \Delta G - B(P_2 - P_1) \approx 4762 \text{ J mol}^{-1}$.

5.a) Beräkna ΔH° , ΔS° och ΔC_P° för reaktionen vid 298.15 K:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \sum_i \nu_i \Delta H^\circ(i) = 206100 \text{ J mol}^{-1} \\ \Delta S^\circ &= \sum_i \nu_i S^\circ(i) = 214.62 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \Delta C_P^\circ &= \sum_i \nu_i C_P^\circ(i) = 46.71 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Räkna om entalpi- och entropiändringarna (isobar temperaturändring $T_1 = 298.15 \text{ K} \rightarrow T_2 = 650.00 \text{ K}$), antag att ΔC_P är approximativt T -oberoende:

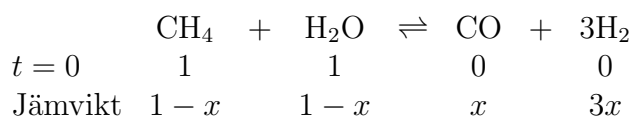
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ(T_2) &= \Delta H^\circ(T_1) + \Delta C_P^\circ(T_2 - T_1) = 222535 \text{ J mol}^{-1}, \\ \Delta S^\circ(T_2) &= \Delta S^\circ(T_1) + \Delta C_P^\circ \ln \frac{T_2}{T_1} = 251.025 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Beräkna ΔG° för reaktionen vid 650 K:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 59368.9 \text{ J mol}^{-1}.$$

Utnyttja nu $\Delta G^\circ = -RT \ln K \implies K = 1.7 \cdot 10^{-5}$.

5.b) Partialtrycken (bar) vid $t = 0$ och vid jämvikt:



Vi antar idealgasblandning:

$$K = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^\ominus} \right)^{\nu_i} = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} (P^\ominus)^2} = \frac{x(3x)^3}{(1-x)^2 (P^\ominus)^2},$$

$$\frac{K(P^\ominus)^2}{27} = \frac{x^4}{(1-x)^2}, \quad c^2 = \left(\frac{x^2}{1-x} \right)^2,$$

där vi infört $c = P^\ominus \sqrt{K/27} \approx 0.478423$ bar. Vi får ekvationen

$$x^2 + cx - c = 0 \quad \implies \quad x = -\frac{c}{2} \pm \left[\left(\frac{c}{2} \right)^2 + c \right]^{1/2}$$

med rötterna $x = 0.492666$ (-0.971090), dvs

$$P_{\text{CH}_4} = 1 - x = \mathbf{0.507} \text{ bar},$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - x = \mathbf{0.507} \text{ bar},$$

$$P_{\text{CO}} = x = \mathbf{0.493} \text{ bar},$$

$$P_{\text{H}_2} = 3x = \mathbf{1.48} \text{ bar}.$$

Totaltrycket blir alltså $P_{\text{tot}} = 2 + 2x = 2.99$ bar.