

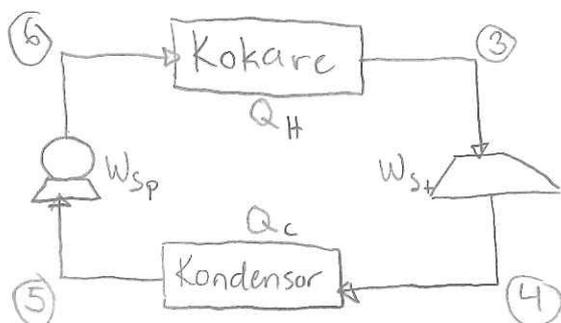
# TERMODYNAMIK

16/9

Nils Carlsson

## ÖVNING

E.L. 4.1.



$$\underline{W}_{\text{Snetto}} = -80 \text{ MW}$$

	T (°C)	P (MPa)	H (kJ/kg)	S (kJ/kgK)
③	600	10	3625,8	6,9045
4'	45,81	0,01	2198,4	6,9045
4	45,81	0,01	2483,9	kan ber.
5	45,81	0,01	191,81	
6		10	201,9	

(tabell. sid 648 ger övrigt för ③)  
tabell ger T för 4 (mättnadstryck för ånga)

$$S_{4'} = q S^v + (1-q) S^l$$

$$q_{4'} = \frac{S_{4'} - S^l}{S^v - S^l} = \frac{6,9045 - 0,6492}{8,1488 - 0,6492} = 0,8389 \quad (\text{värden ur tabell s. 642})$$

$$H_{4'} = q_{4'} H^v + (1 - q_{4'}) H^l = \left\{ \begin{array}{l} H^v = 2583,86 \\ H^l = 191,81 \end{array} \right\} = 2198,4 \quad (\text{värden ur tabell s. 642})$$

Ekv. 4.3

$$\Delta H_{3 \rightarrow 4} = \eta \Delta H_{3 \rightarrow 4'} \quad (\eta \text{ given i uppg.})$$

$$H_4 = H_3 + \eta (H_{4'} - H_3) = 3625,8 + 0,8 (2198,4 - 3625,8) = 2483,9$$

a).  $W_{\text{sturbín}} = \Delta H_{4 \rightarrow 3} = 3625,8 - 2483,9 = 1141,9 \text{ kJ/kg}$

b).  $W_{\text{spump}} = \frac{\Delta H_{\text{pump}}}{\eta} = \frac{V \Delta P}{\eta} = \frac{0,001010 (10 - 0,01) \cdot 10^6}{0,75} = 13,5 \text{ kJ/kg}$

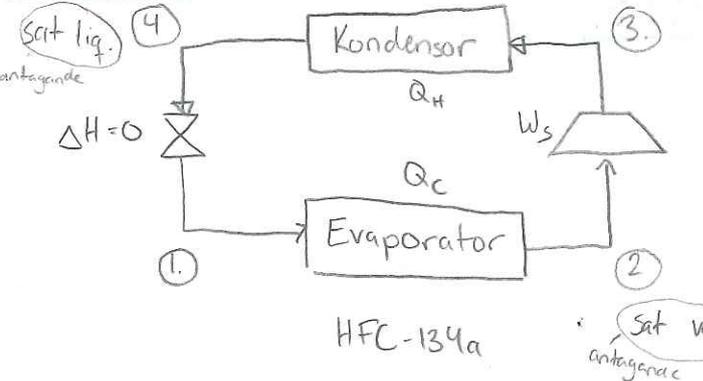
c).  $W_{\text{snetto}} = (W_{\text{spump}} - W_{\text{sturbín}}) \dot{m}$

$$\dot{m} = \frac{W_{\text{snetto}}}{W_{\text{sp}} - W_{\text{st}}} = \frac{-80 \cdot 10^6}{(13,5 - 1141,9) \cdot 10^3} = 70,9 \text{ kg/s} \quad \text{ånga krävs}$$

d).  $\dot{Q}_H = \dot{m} (H_3 - H_6) = \dot{m} (H_3 - (H_5 + \Delta H_{\text{pump}})) = 70,9 (3625,8 - (191,81 + 13,5 \cdot 0,75)) = 243 \text{ MW}$

e).  $\eta_{\text{term}} = \frac{-W_{\text{snetto}}}{\dot{Q}_H} = \frac{80}{243} = 0,33$

**E.L. 4.9**



	T (°C)	P (MPa)	H (kJ/kg)	S (kJ/kgK)
1	-10	0,2	265	
2	-10	0,2	392	1,733
3		1,16	439,5	
3'		1,16	430	1,733
4	45	1,16	265	

(diagram sid 653)

(antar mättad ånga i ②, mättad vätska i ④)  
stryppventil → ΔH=0

$$\Delta H_{2 \rightarrow 3} = \frac{\Delta H_{2 \rightarrow 3'}}{\eta} \Rightarrow H_3 = H_2 + \frac{H_{3'} - H_2}{\eta} = 439,5 \text{ kJ/kg}$$

a.  $Q_c = H_2 - H_1 = 392 - 265 = 127 \text{ kJ/kg}$

b.  $Q_H = H_4 - H_3 = 265 - 439,5 = -175,5 \text{ kJ/kg}$

c.  $W_s = H_3 - H_2 = 439,5 - 392 = 47,5 \text{ kJ/kg}$

$$COP = \frac{Q_c}{W_s} = \frac{127}{47,5} = 2,65$$

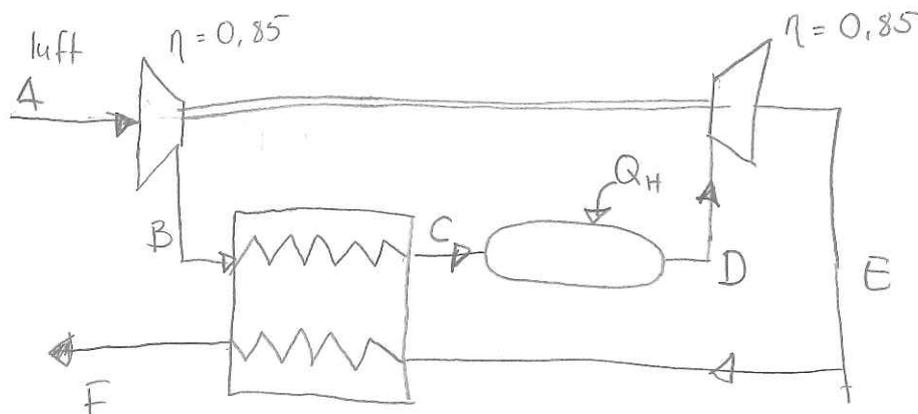
# TERMODYNAMIK

20/9

Nils Carlsson

## ÖVNING

4.17  
E/L



se även fig 4.15 för PV-diagram)

	T(K)	P(MPa)
A	<u>298</u>	<u>0,1</u>
B	532	0,6
C	611	0,6
D	<u>973</u>	<u>0,6</u>
E	642	0,1
F	<u>563</u>	<u>0,1</u>

$$C_p = 0,79 C_{p_{N_2}} + 0,21 C_{p_{O_2}} = (0,79 \cdot 3,5 + 0,21 \cdot 3,529)R = 3,506 R \quad (\text{luff som ideal gas med given sammansättning})$$

Beräkna

$$\eta_{t,h} = \frac{-W_{s \text{ netto}}}{Q_H}$$

vet

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (\text{för ideal gas}) \quad (C_p \text{ beror g av } T)$$

$$T_B = T_A + \frac{T_{B'} - T_A}{\eta_{AB}}$$

$T_{B'}$  - den idela temperaturen

ekv. 2.58

$$T_{B'} = T_A \left( \frac{P_B}{P_A} \right)^{R/C_P} = 298 \left( \frac{0,6}{0,1} \right)^{1/3,506} = 497$$

$$T_B = 298 + \frac{497 - 298}{0,85} = 532 \text{ K}$$

$$T_E = T_D + (T_{E'} - T_D) \eta_{DE}$$

$$T_{E'} = T_D \left( \frac{P_E}{P_D} \right)^{R/C_P}$$

$$T_E =$$

$$0 = \sum H_{in} \dot{n}_{in} - \sum H_{ut} \dot{n}_{ut}$$

$$\dot{n}_{in} = \dot{n}_{ut}$$

$$0 = C_P ((T_B + T_E) - (T_C + T_F))$$

$$T_C = T_B + T_E - T_F = 611 \text{ K}$$

$$Q_H = \Delta H_{CD} = C_P (T_D - T_C) = 10,6 \text{ kJ/mol}$$

$$W_{sAB} = C_P (T_B - T_A)$$

$$W_{sDE} = C_P (T_E - T_D)$$

$$W_{snetto} = C_P (T_B - T_A + T_E - T_D) = -2,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\eta_{t,h} = \frac{2,8}{10,6} = 0,26$$

## 5.5

övn. häfte

Visa att

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{1}{\kappa_T} \quad \text{--- (Kappa T)}$$

Definitionen av entalpi

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

första huvudsatsen säger

$$dU = dW + dQ$$

andra huvudsatsen säger

$$dQ = T dS$$

för slutet, reversibelt system gäller

$$dW = -P dV$$

plockar ihop allt  $\Rightarrow$

$$dH = T dS - \cancel{P} dV + P dV + V dP$$

$$dH = T dS + V dP$$

dividerar med  $\partial V$  vid konstant  $T$

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

Ska visa att

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

$$= -\frac{1}{\kappa_T} \quad \text{enligt definition av } \kappa_T$$

en av Maxwells relationer, men får inte använda den

$$A \equiv U - TS$$

$$dA = dU - SdT - TdS$$

byter ut  $dU$  pss som tidigare,  $\Rightarrow$

$$dA = -SdT - PdV$$

tar andraderivatan

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \right)_T &= - \left( \frac{\partial S}{\partial V} \underbrace{\left( \frac{\partial T}{\partial T} \right)_V}_{=1} \right)_T - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \underbrace{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_V}_{=0} \right)_T \\ &= - \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \end{aligned}$$

vid konstant volym

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \right)_V = - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \underbrace{\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_T}_{=0} \right)_V - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \underbrace{\left( \frac{\partial V}{\partial V} \right)_T}_{=1} \right)_V$$

De två andraderivatorna är lika  $\Rightarrow$

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

Vilket var det som skulle visas och

$$\left( \frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{1}{\kappa_T}$$



5.8



övn. häfte

för övergången  $\text{Sn}(\beta) \rightarrow \text{Sn}(\alpha)$  vid

$$T = 25^\circ\text{C} = (273,15 + 25) \text{K}$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

gäller

$$\Delta H = -2,12 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S = -7,41 \text{ J/Kmol}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -2,12 \cdot 10^3 + 298,15 \cdot (-7,41) = 89 \text{ J/mol} > 0$$

$G_\alpha > G_\beta$  - inte spontan övergång från  $\alpha$  till  $\beta$  vid denna temperatur

och  $\text{Sn}(\beta)$  är stabil formen vid  $298,15 \text{ K}$

$$\Delta G = 0 \Rightarrow$$

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = 286 \text{ K} \approx 13^\circ\text{C}$$

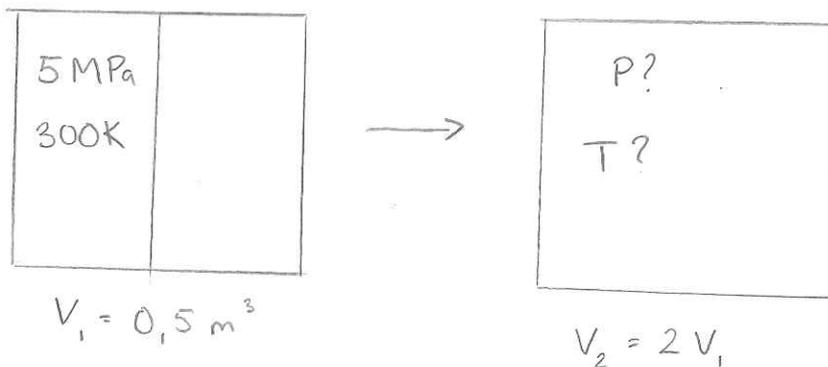
Den temperatur där de två formerna  $\alpha$  och  $\beta$  står i jämvikt med varandra



# TERMODYNAMIK

## RÄKNEÖVNING

E.L 7.12



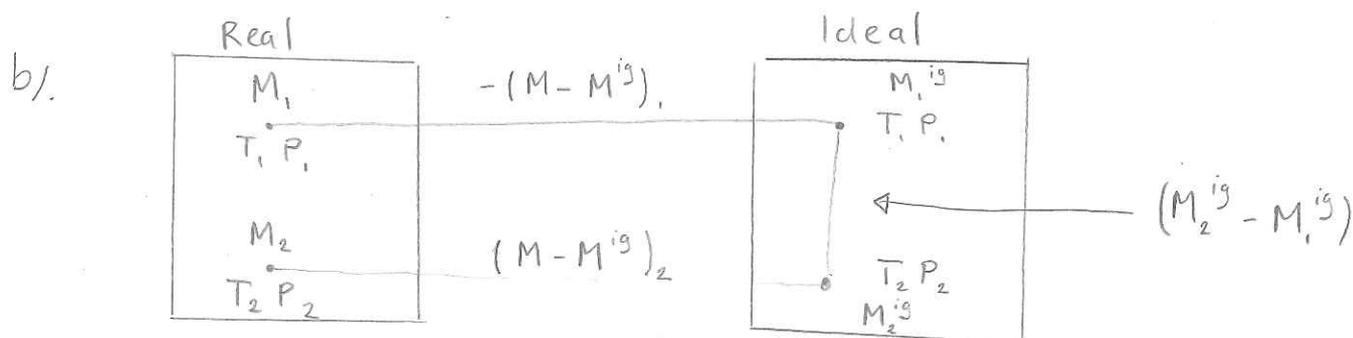
$$\frac{PV}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{T}\right) \frac{P}{RT}$$

$$C_p = 41,84 + 0,084 T$$

a). Slutet och isolerat system

$$\frac{d}{dt} mU = \overset{=0}{\dot{Q}} + \overset{=0}{\dot{W}} = 0 \quad \frac{dU}{dt} = 0$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\dot{Q}}{T_{\text{sys}}} + \dot{S}_{\text{gen}}$$



$$M_2 - M_1 = (M_2 - M_2^{\text{ig}}) + (M_2^{\text{ig}} - M_1^{\text{ig}}) - (M_1 - M_1^{\text{ig}})$$

$$H = U + PV$$

$$\frac{H - H^{ig}}{RT} = \frac{U - U^{ig}}{RT} + \frac{PV - RT}{RT} = \frac{U - U^{ig}}{RT} + Z - 1$$

$$\frac{H - H^{ig}}{RT} = - \int_0^P \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P}$$

$$Z = 1 + \left( b - \frac{a}{T} \right) \frac{P}{RT}$$

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P = - \frac{bP}{RT^2} + \frac{2aP}{RT^3}$$

$$\frac{H - H^{ig}}{RT} = - \int_0^P \left( \frac{2aP}{RT^3} - \frac{bP}{RT^2} \right) dP = - \left( \frac{2a}{RT^2} - \frac{b}{RT} \right) P =$$

$$\frac{P}{RT} \left( b - \frac{2a}{T} \right) \Rightarrow$$

$$U - U^{ig} = P \left( b - \frac{2a}{T} \right) - ZRT + RT =$$

$$P \left( b - \frac{2a}{T} \right) - \left( RT + \left( b - \frac{a}{T} \right) P \right) + RT =$$

$$= \frac{a}{T} P$$

$$\Delta U^{ig} = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = \int_{T_1}^{T_2} (C_p - R) dT \quad (C_p - R = 41,84 + 0,084T - 8,314)$$

$$U_2 - U_1 = (U_2 - U_2^{ig}) + (U_2^{ig} - U_1^{ig}) - (U_1 - U_1^{ig})$$

$$0 = - \frac{aP_2}{T_2} + \int_{T_1}^{T_2} (C_p - R) dT + \frac{aP_1}{T_1} =$$

$$= - 40 \cdot 10^{-3} \frac{P_2}{T_2} + (41,84 - 8,314)(T_2 - T_1) + \frac{0,084}{2} (T_2^2 - T_1^2) + 40 \cdot 10^{-3} \frac{P_1}{T_1}$$

$$P_2 = 33,526 (T_2 - T_1) + \frac{0,084}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{aP_1}{T_1} \frac{T_2}{a} =$$

$$= \frac{33,526 \cdot T_2}{40 \cdot 10^{-3}} (T_2 - T_1) + \frac{0,084 \cdot T_2}{2 \cdot 40 \cdot 10^{-3}} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{P_1 T_2}{T_1}$$

$$V_2 = 2V_1, \quad V = \frac{RT}{P} + b - \frac{a}{T}$$

$$\frac{RT_2}{P_2} + b - \frac{a}{T_2} = 2 \left( \frac{RT_1}{P_1} + b - \frac{a}{T_1} \right)$$

$$P_2 = \frac{RT_2}{2 \left( \frac{RT_1}{P_1} + b - \frac{a}{T_1} \right) - \left( b - \frac{a}{T_2} \right)}$$

för tredjegrads ekvation, måste lösa numeriskt

$$T_2 = 294 \text{ K} \Rightarrow$$

$$P_2 = 2,76 \text{ MPa}$$

(kan prova olika temperaturer i de två ekvationerna för  $P_2$  och se om man får samma svar, alternativt lösa grafiskt med miniräknare)

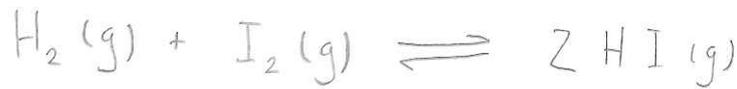


# TERMODYNAMIK

6/10

## ÖVNING

TD 14.3



Bestäm  $K$  vid  $T = 500\text{K}$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K$$

Har värden vid  $298\text{K}$ , ska gå från

$$(298\text{K}, \text{g}, P^\circ) \rightarrow (500\text{K}, \text{g}, P^\circ)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^\circ = 2 \cdot 26,48 - 1 \cdot 0 - 1 \cdot 62,44 = -9,48 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ = 2 \cdot 206,59 - 1 \cdot 130,68 - 1 \cdot 260,69 = 21,81 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$\Delta C_{P,298}^\circ = \sum_i \nu_i C_{P,i}^\circ = 2 \cdot 29,16 - 28,82 - 36,90 = -7,4 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

Antar att  $C_p$  är  $T$ -oberoende (approximation)

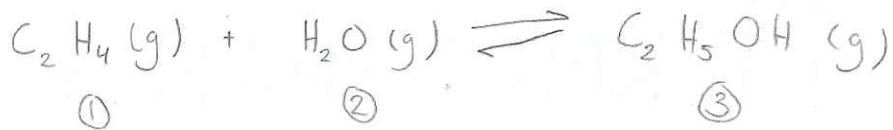
$$\begin{aligned} \Delta H_{500\text{K}}^\circ &= \Delta H_{298\text{K}}^\circ + \Delta C_p^\circ (T_2 - T_1) && \text{(baserad på kap 2, står inte i boken)} \\ &= -10\,974,8 \text{ J/mol} && (\Delta H = \int C_p dT) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{500\text{K}}^\circ &= \Delta S_{298\text{K}}^\circ + \Delta C_p^\circ \ln \frac{T_2}{T_1} && (\Delta S = \int \frac{C_p}{T} dT) \\ &= 17,98 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{500\text{K}}^\circ = \Delta H_{500\text{K}}^\circ - T\Delta S_{500\text{K}}^\circ = -19\,965,0 \text{ J/mol}$$

$$K = e^{(-\Delta G_{500\text{K}}^\circ / RT)} = 121,8$$

# EL 14.6



initialt gasblandning

- ① 25 mol %
- ② 75 mol %

$$T = 125^\circ\text{C} =$$

$$P = 1 \text{ bar} = 0,1 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

$\xi$  är reaktionskoordinaten

$$d\xi = dn_i / \nu_i \quad (14.2)$$

$$\xi = \frac{n_i^f - n_i^i}{\nu_i} \Rightarrow n_i^f = n_i^i - \nu_i \xi$$

$$K = e^{-\left(\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)} \quad \text{Tabell s. 637}$$

$$\Delta G_T^\circ = \sum_i \nu_i G_{f,i}^\circ$$

ur tabell s. 637

	$\Delta G_{f,298}^\circ$	$\Delta H_f^\circ$
①	68,43	52,51
②	-228,614	-241,833
③	-167,73	-234,95

a)  $\Delta G_{f,298}^\circ = \sum_i \nu_i G_{f,i}^\circ = 1 \cdot (-167,73) - 1 \cdot 68,43 - 1 \cdot (-228,614) = -7,546 \text{ kJ/mol}$

$$K(1 \text{ bar}, 298 \text{ K}) = e^{-\left(\frac{\Delta G_{f,298}^\circ}{RT}\right)} = 21,02$$

$$\Delta H_{f,298}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_i^\circ = 1 \cdot (-234,95) - 1 \cdot 52,51 - 1 \cdot (-241,835) = -45,625 \text{ kJ/mol}$$

van't Hoff's ekvation, 14.24

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

$$\left( \frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \right)$$



$$\ln K_2/K_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ(T)}{RT^2} dT$$

Antar att  $T$ -beroendet hos  $\Delta H^\circ(T)$  är litet,  
 kan använda ekvation 14.31 och får

$$\ln \frac{K_2}{K_1} \approx \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$K_2 = K_1 \exp \left( \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right) =$$

$$= 21,02 \exp \left( \frac{-45,625 \cdot 10^{-3}}{8,3145} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{398} \right) \right) =$$

$$= 0,206$$

b/.  $n_i^{ut} = n_i^{in} - \nu_i \xi$  (ex. 14.3)

	$n_i^{in}$	$n_i^{ut}$
①	1	$1 - \xi$
②	3	$3 - \xi$
③	0	$0 + \xi$

$$n_{tot}^{ut} = (1 - \xi) + (3 - \xi) + (0 + \xi) = 4 - \xi$$

molfraktioner

$$y_1 = \frac{1 - \xi}{4 - \xi} \quad y_2 = \frac{3 - \xi}{4 - \xi} \quad y_3 = \frac{\xi}{4 - \xi}$$

$$K = \prod y_i^{\nu_i} \quad (\text{ekv. 14.21})$$

$$K = \frac{y_3}{y_1 \cdot y_2} = \frac{\xi(4 - \xi)}{(1 - \xi)(3 - \xi)} = \frac{4\xi - \xi^2}{3 - 4\xi + \xi^2} = 0,206$$

löser andragradsekvationen

$$\xi = 0,132 \text{ mol}$$



# TERMODYNAMIK

11/10

## ÖVNING

2005- -

1. Dieselcykel

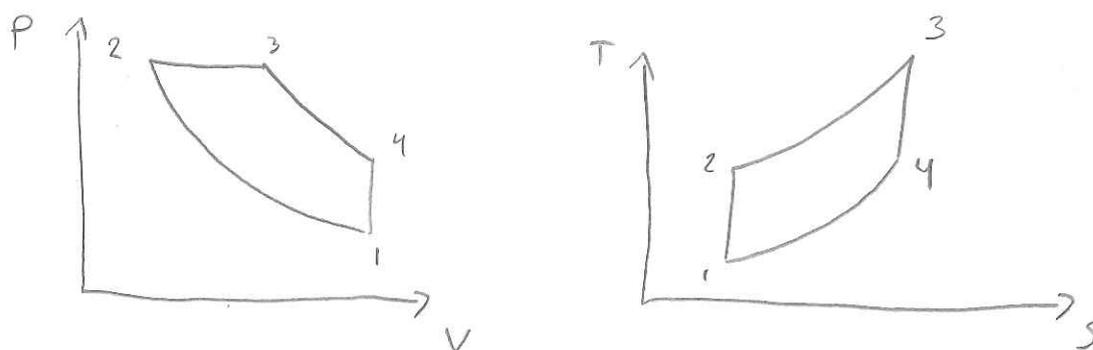
$$V_1/V_2 = 16 \quad V_3/V_2 = 2$$

$$T_1 = 300\text{K} \quad P_1 = 95\text{ kPa}$$

Arbetsmediet ideal gas  $C_p = 30\text{ J/mol K}$

Sökt: Den högsta  $T$

sidan 160, fig 4.18



1  $\rightarrow$  2 adiabatisk, reversibel, förlustfri kompr.

2  $\rightarrow$  3 isobar värming

3  $\rightarrow$  4 adiabatisk, reversibel, förlustfri expansion

4  $\rightarrow$  1 isokor kylning

högst  $T$  i punkt 3

1 → 2

Eq (+ ig) (2.53) ⇒

$$T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{R/c_v} = \left\{ C_v = C_p - R \right\} = 868,5 \text{ K}$$

förlustfri, inga verkningsgrader att ta hänsyn till

2 → 3

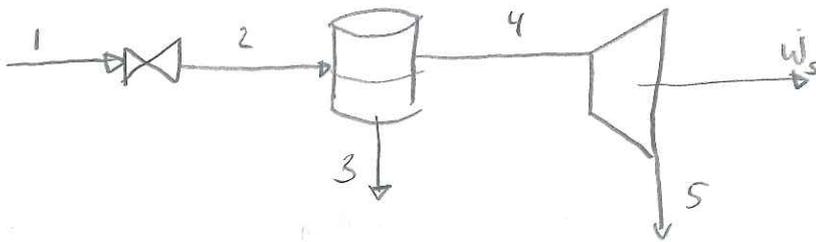
ideala gaslagen  $PV = RT$

$$P_2 = P_3 \Rightarrow T_3 = T_2 \frac{V_3}{V_2} = 1737 \text{ K}$$

2004-01-10

1

Creotermisk kraftanläggning



1	Sat L	3	Sat L	4	Sat V	5	$\eta_T = 0,85$
	$T_1 = 280^\circ \text{C}$			$T_4 = 200^\circ \text{C}$			$P_5 = 0,1 \text{ MPa}$
	$P_1 = P^{\text{sat}}(T_1)$						$\dot{W}_s = 10 \text{ MW}$

sökt:  $\dot{m}_1$

Kontinuerlig process, ingen ackumulation i separationskärlet

Massbalans över separationskärlet ( $\dot{m} = \dot{u}$ )

$$\dot{m}_2 = \dot{m}_3 + \dot{m}_4 \quad (1)$$

Energibalans

$$\dot{m}_2 H_2 = \dot{m}_3 H_3 + \dot{m}_4 H_4 \quad (2)$$

sätt in (1) i (2)  $\Rightarrow \dot{m}_2 = \dot{m}_1$  och  $H_2 = H_1$   
( $\Delta H = 0$  för strypventil)

$$\dot{m}_2 = \dot{m}_4 \frac{H_4 - H_3}{H_1 - H_3} = \dot{m}_1 \quad (3)$$

$\dot{m}_4$  från EB över turbinen

$$\dot{W}_s = \dot{m}_4 (H_5 - H_4) \Rightarrow$$

$$\dot{m}_4 = \frac{\dot{W}_s}{H_5 - H_4} \quad (4)$$

Hämta entalpier

1]  $H_1 = H^L(\text{sat L}, 280^\circ\text{C}) = 1236,88 \text{ kJ/kg}$

3] (samma T som i 4, eftersom mättat i båda)

$H_3 = H^L(\text{sat L}, 200^\circ\text{C}) = 852,27 \text{ kJ/kg}$

4]  $H_4 = H^V(\text{sat V}, 200^\circ\text{C}) = 2792,01 \text{ kJ/kg}$

$S_4 = S^V(\text{sat V}, 200^\circ\text{C}) = 6,4302 \text{ kJ/kgK}$

5]  $S_5^V = S^V(\text{Sat V}, 0,1 \text{ MPa}) = 7,3589 \text{ kJ/kgK}$  (inte samma som  $S_4$ )

$\Rightarrow$  5 ligger i det fuktiga området

$$q = \frac{s_{5'} - s_5^L}{s_5^V - s_5^L} \cdot \left\{ \begin{array}{l} s_{5'} = s_4 \\ s_5^L(0,1 \text{ MPa}) = 1,3028 \text{ kJ/kg K} \end{array} \right\} = 0,8466$$

$$H_5^L(0,1 \text{ MPa}) = 417,5 \text{ kJ/kg}$$

$$H_5^V(0,1 \text{ MPa}) = 2674,95 \text{ kJ/kg}$$

$$\Rightarrow H_{5'} = H_5^L + q(H_5^V - H_5^L) = 2328,77 \text{ kJ/kg}$$

Definition  $\eta_T$

$$\eta_T = \frac{\Delta H}{\Delta H'} = \frac{H_5 - H_4}{H_{5'} - H_4} = 0,85$$

$$\Rightarrow H_5 = 2398,26 \text{ kJ/kg}$$

(4)  $\Rightarrow$

$$\dot{m}_4 = \frac{\dot{W}_5}{H_5 - H_4} = \frac{-10 \cdot 10^3 \text{ kJ/s}}{H_5 - H_4 \text{ kJ/kg}} = 25,4 \text{ kg/s}$$

(3)  $\Rightarrow$

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_4 \frac{H_4 - H_3}{H_1 - H_3} = 128 \text{ kg/s}$$

Verkningsgrad turbin  $\eta_T = \frac{\Delta H}{\Delta H'}$

Verkningsgrad kompressor  $\eta_k = \frac{\Delta H'}{\Delta H}$

2004-01-10

4

Härled (HS och def)

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

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_P$$

1:a HS slutet sys

$$dU = dQ + dW$$

2:a HS rev, slutet sys

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (dQ = TdS)$$

Rev exp/kompr. arb

$$dW = -PdV$$

 $\Rightarrow$ 

$$\Rightarrow dU = TdS - PdV$$

Kolla VL  $\Rightarrow$  derivera map P vid konst T

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

(varför inte dV kvar?)

$$A: \quad V k_T P = V \left(-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right) P = -P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$B: \quad V(-\alpha_P)T = V \left(-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right) T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

måste visa att

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

Variablerna  $(T, P) \xrightarrow[\text{s. 186}]{\text{table 5.1}} G(T, P)$

{ kolla Maxwell, Eq. (5.32) }  
sä det stämmer

$$G \equiv U + PV - TS$$

$$\begin{aligned} dG &= dU + d(PV) - d(TS) = \{dU = Tds - PdV\} = \\ &= (Tds - PdV) + PdV + VdP - Tds - SdT = \\ &= VdP - SdT \end{aligned}$$

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

De blandade andraderivatorna

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Andraderivatorna är lika ( $dG$  är en exakt differential)  $\Rightarrow$

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

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T &= T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \\ &= V(K_T P - \alpha_P T) \end{aligned}$$

~~X~~

b/. EtOH ( $C_2H_5OH$ )

vid  $T = 20^\circ C$

$$\kappa_T = 76,8 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$$

$$\alpha_p = 11,2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

$$\rho = 0,784 \text{ g/cm}^3$$

sökt:  $\Delta U$  och  $\Delta H$

då 1 mol (l) etOH

$$P_1 = 1,00 \text{ bar} \rightarrow P_2 = 15,0 \text{ bar} \quad \text{vid } T = 20^\circ C$$

vätskan kan betraktas som inkompressibel

$$\Delta U = \int_{P_1}^{P_2} \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP = \int_{P_1}^{P_2} \left( -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right) dP \approx$$

$$\approx \left\{ \text{inkompressibel: } V \text{ beror ej på } P \right\} =$$

$$= \int_{P_1}^{P_2} \left( -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) dP = \int_{P_1}^{P_2} (-V \alpha_p T) dP =$$

$$= -V \alpha_p (P_2 - P_1) = \left\{ V = \frac{M}{\rho} \right\} =$$

$$= - \frac{M}{\rho} \alpha_p T (P_2 - P_1) =$$

$$= \frac{-46 \text{ g/mol}}{0,784 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3} \cdot 11,20 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \cdot 293,15 (15-1) \cdot 10^5 \text{ Pa} =$$

$$= -27 \text{ J/mol}$$

$$H = U + PV, \text{ inkompressibel } \Delta V = 0 \Rightarrow$$

$$\Delta H = \Delta U + V\Delta P = \left\{ V = \frac{M}{\rho} \right\} = 55 \text{ J/mol}$$

2005

övning 11/10

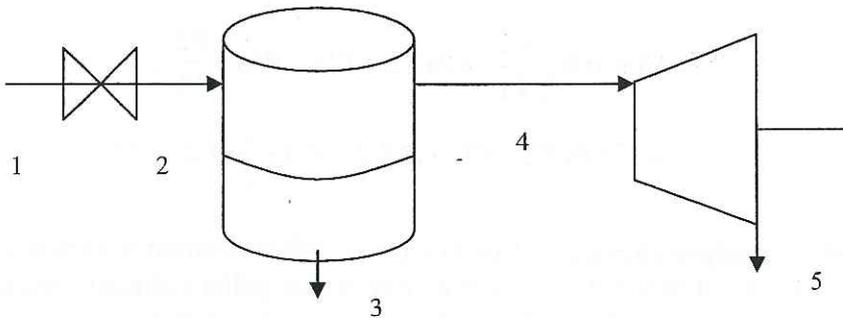
1. En cyklisk process i en cylinder med rörlig kolv (Dieselcykeln) består av följande delsteg:
- 1→2     Adiabatisk, reversibel, förlustfri kompression
  - 2→3     Isobar värmning
  - 3→4     Adiabatisk, reversibel, förlustfri expansion
  - 4→1     Isokor kylning
- Kompressionsförhållandet ( $V_1/V_2$ ) är 16 och det s.k. insprutningsförhållandet ( $V_3/V_2$ ) är 2. Hur hög blir den högsta temperaturen i cykeln om  $T_1=300$  K och  $P_1=95$  kPa? Arbetsmediet kan approximeras med en ideal gas med  $C_p=30$  J/(mol K).

(5 p)

2004-01-10

övning 11/10

1. I en geotermisk kraftanläggning utnyttjas grundvatten, som håller temperaturen  $280$  °C och är vid mättningstryck. Först sänks trycket med hjälp av en strypventil, varefter ånga och vätska separeras i ett separationskärl. Flödena ut från separationskärlet kan antas mättade. Ångan, som ut från separationskärlet har temperaturen  $200$  °C, expanderar i en turbin till trycket  $0,1$  MPa. Turbinens isentropverkningsgrad är  $85$  %. Hur mycket grundvatten erfordras för att turbinens levererade effekt skall bli  $10$  MW?



övning 11/10

2004-01-10

4. a) Härled, utgående från huvudsatser och definitioner samt generella räkneregler för partiella derivator, sambandet

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

där den isoterma kompressibiliteten ges av  $\kappa_T = -(\partial V/\partial P)_T/V$  och den isobara termiska expansionskoefficienten ges av  $\alpha_P = (\partial V/\partial T)_P/V$ . (3 p)

- b) För etanol,  $C_2H_5OH$ , gäller vid  $20^\circ\text{C}$  att  $\kappa_T = 76,8 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$  och  $\alpha_P = 11,2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Densiteten vid samma temperatur är  $0,789 \text{ g cm}^{-3}$ . Beräkna ändringen i inre energi och entalpi för en mol flytande etanol då trycket ändras från  $1,00$  till  $15,0$  bar vid temperaturen  $20^\circ\text{C}$ . Du får betrakta vätskan som inkompressibel under de rådande betingelserna. (3 p)

Totalt: 6 poäng

3. För att få ut ännu mer av avgasvärmnet än vad ångkraftcykeln kan ge (se ovan) tänker man sig att komplettera med ytterligare en Rankine-cykel, där etanol användes i stället för vatten. I den här uppgiften skall vi koncentrera oss på ett delsteg, expansionen i turbinen och hur en sådan beräkning kan göras med hjälp av en enkel tillståndsekvation.

Antag att etanol kan beskrivas med Virialekvationen

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}$$

där B för enkelhets skull i denna uppgift får anses konstant (den är i realiteten temperaturberoende). Antag vidare att för etanol som idealgas gäller

$$C_p^{ig} = a + bT$$

- a) Visa, utgående från tillämpliga samband i kursboken (ange vilka) att under dessa förutsättningar kan ändringen i entropi och entalpi när man går från temperaturen T1 och trycket P1 till temperaturen T2 och trycket P2 uttryckas som

$$\Delta S = a \ln\left(\frac{T2}{T1}\right) + b(T2 - T1) - R \ln\left(\frac{P2}{P1}\right)$$

$$\Delta H = B(P2 - P1) + a(T2 - T1) + \frac{b}{2}(T2^2 - T1^2)$$

- b) Beräkna entalpiändringen (i J/mol) vid reversibel adiabatisk expansion från P1 = 700 kPa och T1 = 470 K till T2 = 320 K. För etanol gäller i aktuellt område att a = 22,2 J/(mol K), b = 0,145 J/(mol K<sup>2</sup>) och B = 0,001 J/(mol Pa).

5. En blandning av metanol (komponent 1) och vatten (komponent 2) studerades vid 35°C [M.L. McGlashan, A.G. Williamson, *J. Chem. Eng. Data*, **21**, 196 (1976)]. I tabellen nedan redovisas molbråket av metanol i vätskefasen ( $x_1$ ) respektive ångfasen ( $y_1$ ) samt totaltrycket (P) vid fem olika jämviktsammansättningar:

$x_1$	0.0000	0.2488	0.4694	0.7239	1.0000
$y_1$	0.0000	0.6738	0.8084	0.9071	1.0000
P/torr	42.16	105.09	137.61	170.12	210.09

- a) Beräkna aktiviteterna och aktivitetsfaktorerna (baserade på Raoult's lag) för metanol och vatten vid sammansättningen  $x_1 = 0.4694$ . Beräkna även totaltrycket som skulle råda över en ideal blandning av denna sammansättning. (3 p)

- b) Beräkna  $\Delta_{\text{mix}}G$  och  $G^E = \Delta_{\text{mix}}G - \Delta_{\text{mix}}G^{\text{is}}$  vid blandning av 0.4694 mol metanol och 0.5306 mol vatten.  $\Delta_{\text{mix}}G^{\text{is}}$  betecknar fria energiändringen för motsvarande ideala system. (2 p)

- c) Resultat från andra experiment har visat att  $H^E \approx -700 \text{ J mol}^{-1}$  vid  $x_1 = 0.4694$ . Uppskatta  $\Delta_{\text{mix}}S$  och  $S^E$ . (1 p)

# TERMODYNAMIK

13/10

## ÖVNING

Gamla tentatal

3

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad \text{etanol}$$

$$C_p^{ig} = a + bT$$

går från  $(T_1, P_1) \rightarrow (T_2, P_2)$

aj. Visa att ...

Använder departure functions

$$\Delta M = M(T_2, P_2) - M(T_1, P_1) =$$

$$= (M(T_2, P_2) - M^{ig}(T_2, P_2)) + (M^{ig}(T_2, P_2) - M^{ig}(T_1, P_1)) - \\ - (M(T_1, P_1) - M^{ig}(T_1, P_1))$$

7.31, 7.32

$$\frac{H - H^{ig}}{RT} = - \int_0^P T \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P}$$

$$\frac{S - S^{ig}}{R} = - \int_0^P \left( (Z - 1) + T \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \right) \frac{dP}{P}$$

givet uttryck för Z

$$T \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P = T \frac{\partial}{\partial T} \left( 1 + \frac{BP}{RT} \right) = T \left( - \frac{BP}{RT^2} \right) = - \frac{BP}{RT}$$

$$H - H^ig = \int_0^P RT \left( \frac{BP}{RT} \right) \frac{dP}{P} = BP$$

$$S - S^ig = -R \int_0^P \left( \left( 1 + \frac{BP}{RT} - 1 \right) + \left( -\frac{BP}{RT} \right) \right) \frac{dP}{P} = 0$$

M<sup>ig</sup> (1 → 2)

5.35, 5.38, eller i parmen

$$dS(T, P) = C_p \frac{dT}{T} - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

$$dH(T, P) = C_p dT + \left( V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) dP$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{RT}{P} \right) = \frac{R}{P}$$

$$dS(T, P) = \left( \frac{a + bT}{T} \right) dT - \frac{R}{P} dP$$

$$\Delta S^ig = \int_{T_1}^{T_2} \frac{a + bT}{T} dT - \int_{P_1}^{P_2} \frac{R}{P} dP = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta H^ig = \int (a + bT) dT + \underbrace{\left( V - \frac{TR}{P} \right)}_{=0 \text{ for ig}} dP =$$

$$= a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2} (T_2^2 - T_1^2)$$

$$\Delta S = 0 + a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) - R \ln \frac{P_2}{P_1} = 0$$

$$\Delta H = B(P_2 - P_1) + a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2} (T_2^2 - T_1^2)$$

b/. reversibel, adiabatisk expansion  $\rightarrow \Delta S = 0$

löser ut  $P_2$  ur ekvationen för  $\Delta S$

$$P_2 = P_1 \exp\left(\frac{a}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{b}{R} (T_2 - T_1)\right) = 18 \text{ kPa}$$

$$\Delta H = \{\text{insättning av givna värden}\} = -12,6 \text{ kJ/mol}$$

5

vid jämvikt gäller

a/.

$$\begin{cases} \mu_i^*(L) = \mu_i^*(V) \\ \mu_i(L) = \mu_i(V) \end{cases}$$

\* - rent ämne

$$\begin{cases} \mu_i^* = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{P_i^*}{P^\circ} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} \end{cases}$$

kombinerar,

$$\mu_i = \cancel{\mu_i^*} + RT \ln \frac{P_i^*}{P^\circ} + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ}$$

$$\ln a_i = \ln \frac{P_i}{P^\circ} - \ln \frac{P_i^*}{P^\circ} = \ln \frac{P_i}{P_i^*}$$

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^*} = \gamma_i x_i$$

$$a_i = \frac{y_i P}{P_i^*}$$

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{y_i P}{x_i P_i^*}$$

modifierade Raoult's lag

Givet (metanol-1, vatten 2)

$$x_1 = 0,4694$$

$$y_1 = 0,8084$$

$$P = 137,61 \text{ Torr}$$

$$P_1^* = 210,09 \text{ Torr}$$

$$P_2^* = 42,16 \text{ Torr}$$

$$a_1 = \frac{y_1 P}{P_1^*} = \frac{0,8084 \cdot 137,61}{210,09} = 0,5295$$

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{x_1} = 1,128$$

$$a_2 = \frac{(1 - y_1) \cdot P}{P_2^*} = \frac{0,1916 \cdot 137,61}{42,16} = 0,6254$$

$$\gamma_2 = 1,179$$

idealt system

$$P^{is} = x_1 P_1^* + x_2 P_2^* = 121,0 \text{ torr}$$

b).  $G^E = \Delta_{\text{mix}} G - \Delta_{\text{mix}} G^{\text{is}}$  (11.3)

$$\begin{aligned}
 (11.4) \quad \Delta_{\text{mix}} G &= RT \sum_i x_i \ln x_i \gamma_i = \\
 &= RT (x_1 \ln x_1 \gamma_1 + x_2 \ln x_2 \gamma_2) = \{T \text{ given, } 35^\circ\text{C}\} = \\
 &= 8,3145 \cdot 308,15 (0,4694 \cdot \ln 0,4694 \cdot 1,128 + 0,5306 \cdot \ln 0,5306 \cdot 1,179) = \\
 &= -1403 \text{ J/mol}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (9.41) \quad \Delta_{\text{mix}} G^{\text{is}} &= RT \sum_i x_i \ln x_i = RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = \\
 &= 8,3145 \cdot 308,15 (0,4694 \cdot \ln 0,4694 + 0,5306 \cdot \ln 0,5306) = \\
 &= -1771 \text{ J/mol}
 \end{aligned}$$

$$G^E = \Delta_{\text{mix}} G - \Delta_{\text{mix}} G^{\text{is}} = -1403 - (-1771) = 368 \text{ J/mol}$$

ev.

$$(11.6) \quad G^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i = 368 \text{ J/mol}$$

c).  $H^E = -700 \text{ J/mol}$  givet

sökt:  $S^E$  och  $\Delta_{\text{mix}} S$

$$\Delta_{\text{mix}} H^{\text{is}} = 0$$

$$\Delta_{\text{mix}} H = H^E = -700 \text{ J/mol}$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = \left\{ \text{def } G \right\} = \frac{(\Delta_{\text{mix}} H - \Delta_{\text{mix}} G)}{T}$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = \frac{-700 - (-1403)}{308,15} = 2,28 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$S^E = \frac{H^E - G^E}{T} = \frac{-700 - 368}{308,15} = -3,47 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$