

TENTAMEN I TERMODYNAMIK för K2, Kf2 och TM (KVM091 och KVM090) 2010-10-19 kl. 08.30-12.30 och lösningsförslag

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. 09.30 kommer Lennart Vamling, ankn. 3021 eller Nikola Markovic, ankn. 3114, att första gången vara tillgänglig i skrivsalen.

Lösningar finns anslagna 2010-10-20 på Värmeteknik och maskinläras anslagstavla.

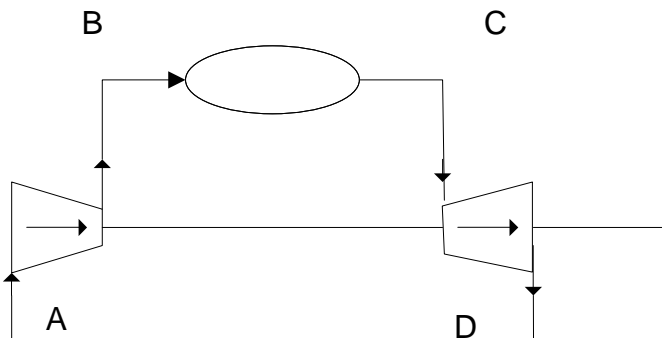
Tentamen kommer att rättas anonymt. Resultat meddelas via LADOK senast 2010-11-08

Granskning får ske 2010-11-09, kl. 11.45-12.25 i Värmeteknik och maskinläras bibliotek.

1. För en gasturbin (Brayton-cykel) har vi följande data:

Tryck efter kompressor	1,0 MPa
Högsta temperatur i cykeln	1100 °C
Kompressorernas isentropverkningsgrad	0,80
Turbinens isentropverkningsgrad	0,85
Trycket vid C (se figur) är 15 kPa lägre än det vid B	

Antag att i kompressorinloppet är temperaturen 15 °C och trycket 100 kPa, att trycket i turbinutloppet 100 kPa, samt att gasen är ideal med $C_p=1004 \text{ J/(kg K)}$, $C_p/C_v=1,4$ och molvikt $M=29 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$. Vad blir cykelns termiska verkningsgrad?

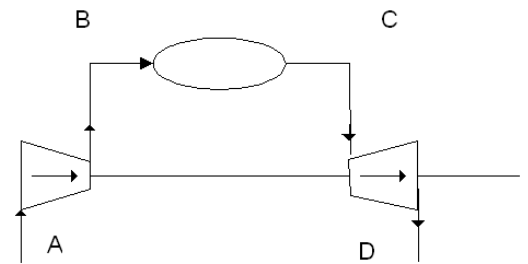


(6 p)

LÖSNINGSFÖRSLAG:

För en gasturbin (Brayton-cykel) finns följande data:

Tryck efter kompressor	1,0 MPa
Högsta temperatur i cykeln	1100 °C
Kompressorernas isentropverkningsgrad	0,80
Turbinens isentropverkningsgrad	0,85
Temperatur i kompressorinloppet	15 °C
Tryck vid kompressorinlopp/turbinutlopp	100 kPa



Givet är också att P_C är 15 kPa lägre än P_B . Antag att gasen är ideal med $C_p=1004 \text{ J/(kg K)}$, $C_p/C_v=1,4$ och $M=0,029 \text{ kg/mol}$. Sökt är termisk verkningsgrad.

Lösning:

Sökt är $\eta_{th} = \frac{-W_{net}}{Q_H} = \frac{-(W_t+W_k)}{Q_H} = \frac{-(C_p(T_D-T_C)+C_p(T_B-T_A))}{C_p(T_C-T_B)}$. Behöver temperaturerna i punkt B och D.

Ekvation 2.58 i EL ger T_B' . Skriv först om C_p på molbas: $C_p = 1004 \text{ J/(kg K)} \cdot 0,029 \text{ kg/mol} = 29,116 \text{ J/(mol K)}$.

$$T_B' = T_A \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{R/C_p} = (273,15 + 15) \left(\frac{1,0}{0,1} \right)^{8,314/29,116} = 556,12 \text{ K}$$

Verkligt T_B och kompressorarbetet fås med hjälp av kompressorernas isentropverkningsgraden:

$$\eta_k = 0,8 = \frac{W_k'}{W_k} = \dots = \frac{T_B' - T_A}{T_B - T_A} \Rightarrow T_B = 623,1 \text{ K}$$

$$W_k = C_p(T_B - T_A) = 1004 \cdot (623,1 - 288,15) = 336,29 \text{ kJ/kg}$$

Temperaturen efter turbinen samt turbinens arbete fås på liknande sätt. Notera tryckfallet från punkt B till C, dvs $P_C = P_B - 15 \text{ kPa} = 985 \text{ kPa}$.

$$T_D' = T_C \left(\frac{P_D}{P_C} \right)^{R/C_p} = (273,15 + 1100) \left(\frac{100}{985} \right)^{8,314/29,116} = 714,57 \text{ K}$$

$$\eta_t = 0,85 = \frac{W_t}{W_t'} = \dots = \frac{T_D - T_C}{T_D' - T_C} \Rightarrow T_D = 813,36 \text{ K}$$

$$W_t = C_p(T_D - T_C) = 1004 \cdot (813,36 - (273,15 + 1100)) = -562,03 \text{ kJ/kg}$$

$$\text{Cykelns nettoarbete: } W_{net} = W_t + W_k = -562,03 + 336,29 = -225,74 \text{ kJ/kg}$$

$$\text{Tillförd energi: } Q_H = C_p \cdot (T_C - T_B) = 1004 \cdot (273,15 + 1100 - 623,1) = 753,05 \text{ kJ/kg}$$

$$\text{Termiska verkningsgraden blir då: } \eta_{th} = \frac{-W_{net}}{Q_H} = \frac{-(-225,74)}{753,05} = \underline{\underline{0,30}}$$

2. Emil och Emilia håller på och utvecklar en ny kompressor för användning i en värmepump. Målet är att kompressorernas isentropverkningsgrad η_k skall bli så bra att värmepumpens COP (under nedan angivna betingelser) skall bli minst 4,7.

a) Visa, utgående från energibalanser och definitioner att

$$\eta_k = \frac{COP - 1}{COP^{is} - 1}, \text{ där } COP = \frac{-\dot{Q}_H}{\dot{W}_S}$$

och där COP^{is} är det COP som skulle uppnåts om kompressionsförloppet vore helt isentropiskt. (2 p)

- b) Beräkna, med hjälp av sambandet i a) eller på annat sätt, vad isentropverkningsgraden minst måste vara för att COP skall bli 4,7 under nedan angivna betingelser och data. (3 p)
- c) Vad blir temperaturen efter kompressorn om COP är 4,7? Det räcker att ange närmaste hel grad. (1 p)

Betingelser:

Tryck i förångaren: 0,15696 MPa

Tryck i kondensorn: 0,53121 MPa

Inlopp till kompressor: daggpunkt

Utlopp från kondensor: bubbelpunkt

Arbetsmedium: isobutan (data för isobutan finns i nedanstående tabell)

P Mpa	T C	H kJ/kg	S kJ/(kg K)	
0,15696	0	200,00	1,0000	bubbelpunkt
0,15696	0	554,34	2,2972	daggpunkt
0,53121	40	296,28	1,3263	bubbelpunkt
0,53121	40	607,80	2,3211	daggpunkt
0,53121	42	611,65	2,3333	
0,53121	44	615,50	2,3455	
0,53121	46	619,35	2,3576	
0,53121	48	623,22	2,3697	
0,53121	50	627,09	2,3817	
0,53121	52	630,97	2,3937	

LÖSNINGSFÖRSLAG

Numrera punkterna i cykeln enligt:

1=Inlopp förångare, 2=Inlopp kompressor, 3=Inlopp kondensor och 4=Utlopp kondensor

- a) Utgå från energibalanser:

$$\dot{Q}_H = \dot{m}(H_4 - H_3) \quad \dot{W} = \dot{m}(H_3 - H_2)$$

Ovanstående gäller allmänt. För en motsvarande process med enda skillnaden att kompressionen sker isentropiskt så får vi (eftersom tillståndet i 2 och 4 är låsta av specifikationerna):

$$\dot{Q}_H^{is} = \dot{m}(H_4 - H_3^{is}) \quad \dot{W}^{is} = \dot{m}(H_3^{is} - H_2)$$

Enklast är att utgå från högerledet i den givna ekvationen:

$$\frac{COP-1}{COP^{is}-1} = \frac{\frac{-\dot{Q}_H}{\dot{W}_S} - 1}{\frac{-\dot{Q}_H^{is}}{\dot{W}_S^{is}} - 1} = \frac{\frac{\dot{m}(H_3 - H_4)}{\dot{m}(H_3 - H_2)} - 1}{\frac{-\dot{m}(H_4 - H_3^{is})}{\dot{m}(H_3^{is} - H_2)} - 1} = \frac{(H_3 - H_4) - (H_3 - H_2)}{(H_3^{is} - H_4) - (H_3^{is} - H_2)} = \frac{H_2 - H_4}{H_3 - H_2} = \frac{H_3^{is} - H_2}{H_3 - H_2} = \eta_k$$

där det sista ledet kommer ifrån definitionen av verkningsgrad.

- b) Mha sambandet i a) kan den sökta verkningsgraden beräknas om vi kan beräkna COP^{is} . Ur tabellen har vi $S_2 = 2,2972$ kJ/(kg-K), vilket följaktligen också är värdet på S_3 .

Detta värdet är lägre än det i daggpunkten och högre än det i bubbelpunkten, vilket gör att vi efter isentrop kompression hamnar i det fuktiga området. Ångfraktionen i punkten beräknas mha entropierna i dagg- och bubbelpunkt till 0,97601. Mha av den beräknas entalpin till

$$H_3^{is} = qH_{daggpunkt} + (1-q)H_{bubbelpunkt} = 0,97601 \cdot 607,80 + (1-0,97601) \cdot 296,28 = 600,33$$

vilket ger att

$$COP^{is} = \frac{H_3^{is} - H_4}{H_3^{is} - H_2} = \frac{600,33 - 296,28}{600,33 - 554,34} = 6,61$$

$$\eta_k = \frac{4,7 - 1}{6,61 - 1} = 0,6595$$

Svar: Kompressorns isentropverkningsgrad behöver vara större än 0,66.

c) Ur definitionen av COP får vi

$$COP = 4,7 = \frac{H_3 - H_4}{H_3 - H_2} \Rightarrow H_3 = \frac{H_2 COP - H_4}{COP - 1} = 624,08$$

Ur tabell ser vi att det värdet ligger mellan det för 48 och det för 50 C. Interpolation ger ca 48,4 C, avrundat blir det 48 C.

3. En gasström bestående till hälften (molandel) av butan och till hälften av pentan tas genom en kylare och kyls där till 0 °C. Vad är andelen butan i vätskefasen och vad är trycket om 10% av den tillförda gasen (mol%) har kondenserat då? Antag att blandningen kan betraktas som ideal och förutsättningarna för Raoult's lag kan anses uppfyllda. Ångtrycket vid 0 °C för ren butan är 103,23 kPa och för ren pentan 24,45 kPa.

(6 p)

LÖSNINGSFÖRSLAG

SÖKT: Andelen butan i vätskefasen (x_b) i blandning av butan (b) och pentan (p).

Totalt antal mol i vätskefas: $n_x = 0.10n_{tot}$ och i gasfas: $n_y = 0.90n_{tot}$

Antalet mol av butan i vätskefas: $n_{xb} = x_b \cdot 0.10n_{tot}$ och i gasfas: $n_{yb} = y_b \cdot 0.90n_{tot}$

Totalt mol-andel av butan $\frac{n_{xb} + n_{yb}}{n_{tot}} = 0.5$ efter insättning av n_{xb} och n_{yb}

$$\frac{x_b \cdot 0.10n_{tot} + y_b \cdot 0.90n_{tot}}{n_{tot}} = 0.5 \quad (1)$$

Enligt Raoult's lag $P_{tot}y_i = x_iP_i^{sat}$ (2)

$$\sum y_i = 1 \text{ och } \sum x_i = 1, \text{ då kan totala trycket skrivas } P_{tot} = x_b P_b^{sat} + (1 - x_b) P_p^{sat} \quad (3)$$

För butan:

Ett uttryck för y_b fås ur (1): $y_b = \frac{0.5 - 0.10x_b}{0.9}$ som tillsammans med uttrycket för P_{tot} ur (3) sätts in i (2):

$$(x_b P_b^{sat} + (1 - x_b) P_p^{sat}) \left(\frac{0.5 - 0.10x_b}{0.9} \right) = x_b P_b^{sat}$$

Med givna värden: $P_b^{sat} = 103.23 \text{ kPa}$ och $P_p^{sat} = 24.45 \text{ kPa}$ kan andelen butan i vätskefasen beräknas

$$x_b = 0.212$$

Insättning i (3) ger totaltrycket $P_{tot} = 41.2 \text{ kPa}$

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

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

där α_P är den isobara termiska expansionskoefficienten,

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

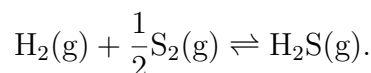
(3 p)

b) Beräkna med hjälp av i uppgiften givna data ändringen i inre energi och entropi då 1.00 mol $\text{CCl}_4(l)$ (molmassa $153.82 \text{ g mol}^{-1}$) utsätts för en tryckökning från 1.00 bar till 25.0 bar vid 20.0°C . Du får anta att densiteten ($1.59 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$) och expansionskoefficienten ($1.24 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) är approximativt tryckoberoende i det aktuella intervallet.

(3 p)

Totalt: 6 poäng

5. Betrakta följande gasfasjämvikt:



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

Molekyl :	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{S}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	0.00	128.37	-20.63
$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	130.68	228.18	205.79
$C_P^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	28.82	32.47	34.23

a) Beräkna, med hjälp av ovan givna data, ett så bra värde som möjligt på jämviktskonstanten för reaktionen vid 600 K.

(3 p)

b) Beräkna, med hjälp av nedan givna data, ΔH° och ΔS° för reaktionen. Redogör för dina approximationer. I tabellen redovisas reaktionsdeltagarnas partialtryck vid jämvikt för tre olika temperaturer.

	1000 K	1100 K	1200 K
$P(\text{H}_2)/\text{bar}$	0.0480	0.0917	0.1547
$P(\text{S}_2)/\text{bar}$	0.0240	0.0458	0.0773
$P(\text{H}_2\text{S})/\text{bar}$	0.9520	0.9083	0.8453

(3 p)

Totalt: 6 poäng

Kortfattade lösningsförslag till tentamen i Termodynamik 2010-10-19, uppgifterna 4 och 5

4.a) Utgå från definitionen av entalpi, $H = U + PV$. Differentiera:

$$dH = dU + PdV + VdP.$$

Med hjälp av 1:a huvudsatsen för ett slutet system, $dU = dQ + dW$, reversibelt EC-arbete, $dW = -PdV$, samt 2:a huvudsatsen (reversibel process, slutet system) $dS = dQ/T$ får vi

$$dH = TdS + VdP.$$

Dividera med dP vid konstant T :

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

Derivatnan i högerledet ovan kan vi skriva om mha av en Maxwellrelation. Variablerna är $(T, P) \implies G = G(T, P)$:

$$dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT = -SdT + VdP.$$

Den fundamentala ekvationen för dG ovan ger att:

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

De blandade andraderivatorna:

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

Eftersom andraderivatorna är lika (dG är en exakt differential) så gäller:

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

Vårt uttryck kan alltså skrivas som

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V(1 - T\alpha_P),$$

där vi utnyttjat definitionen av den isobara termiska expansionskoefficienten.

Q.E.D.

4.b) Utnyttja uttrycket från a-uppgiften:

$$\Delta H = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = V(1 - T\alpha_P)\Delta P,$$

där vi utnyttjat att integranden får approximeras som tryckoberoende. Från definitionen av entalpi $H = U + PV$ fås (med V tryckoberoende)

$$\Delta U = \Delta H - V\Delta P = -VT\alpha_P\Delta P = -\frac{M}{\rho}T\alpha_P\Delta P,$$

där vi utnyttjat att molvolymen ges av kvoten mellan molmassan och densiteten. Med siffror:

$$\Delta U = -\frac{153.82 \cdot 10^{-3}}{1590} \times 293.15 \times 1.24 \cdot 10^{-3} \times 24 \cdot 10^5 \approx -84.4 \text{ J mol}^{-1}.$$

Entropiändringen ges av (med utnyttjande av lämplig Maxwellrelation)

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

Med antagandet om att V och α_P ej beror av P fås

$$\Delta S = -\alpha_P V \Delta P = -\alpha_P \frac{M}{\rho} \Delta P \approx -0.288 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

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

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= -20630 - 0 - \frac{1}{2} \times 128370 = -84815 \text{ J mol}^{-1} \\ \Delta S^\circ &= 205.79 - 130.68 - \frac{1}{2} \times 228.18 = -38.98 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \Delta C_P^\circ &= 34.23 - 28.82 - \frac{1}{2} \times 32.47 = -10.825 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Räkna om entalpi- och entropiändringarna (ideal gas, isobar temperaturändring $T_1 = 298.15 \text{ K} \rightarrow T_2 = 600 \text{ K}$). Antag att ΔC_P° är T -oberoende:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ(T_2) &= \Delta H^\circ(T_1) + \Delta C_P^\circ(T_2 - T_1) \approx -88082.5 \text{ J mol}^{-1}, \\ \Delta S^\circ(T_2) &= \Delta S^\circ(T_1) + \Delta C_P^\circ \ln \frac{T_2}{T_1} \approx -46.5503 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Beräkna ΔG° för reaktionen vid 600 K:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \approx -60152.4 \text{ J mol}^{-1}.$$

Utnyttja nu $\Delta G^\circ = -RT \ln K \implies K \approx 1.72 \cdot 10^5$.

5.b) Jämviktskonstanten (antag idealgasblandning, dvs $a_i \approx P_i/P^\ominus$):

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i} \approx \prod_i \left(\frac{P_i}{P^\ominus} \right)^{\nu_i} = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}/P^\ominus}{(P_{\text{H}_2}/P^\ominus)(P_{\text{S}_2}/P^\ominus)^{1/2}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}(P^\ominus)^{1/2}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{S}_2}^{1/2}}.$$

Jämviktskonstanten vid de tre temperaturerna (med $P^\ominus = 1$ bar) blir 128.02, 46.284, 19.653. Eftersom

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\ominus}{RT} = -\frac{\Delta H^\ominus}{RT} + \frac{\Delta S^\ominus}{R},$$

kan ΔH^\ominus och ΔS^\ominus bestämmas genom att plotta $\ln K$ mot $1/T$. God anpassning ($R^2 = 0.99999$) indikerar att ΔH^\ominus är approximativt konstant i intervallet. Från lutningen fås $\Delta H^\ominus \approx -11242R \approx -93.5$ kJ mol⁻¹. Från interceptet fås $\Delta S^\ominus \approx -6.3856R \approx -53.1$ J K⁻¹ mol⁻¹.

