

TENTAMEN I TERMODYNAMIK för K2, Kf2 och TM2 (KVM091 och KVM090) 2012-08-30 kl. 08.30 - 12.30

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.

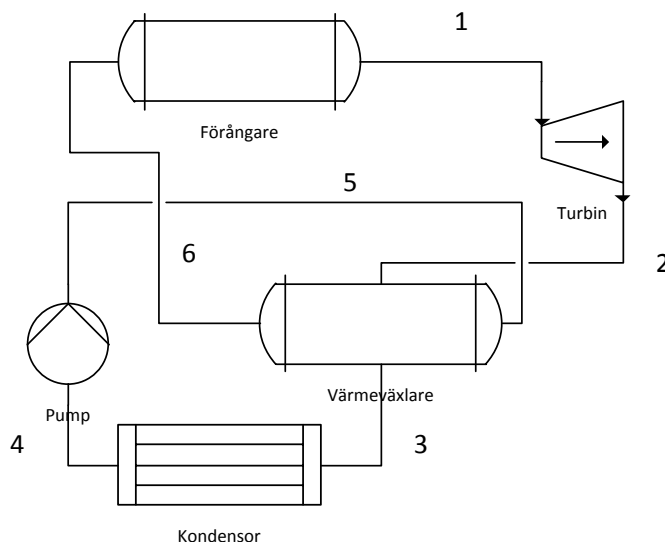
Senast kl. 09.30 kommer Lennart Vamling, ankn. 3021 eller Nikola Markovic, ankn. 3114, att första gången vara tillgänglig i skrivsalen.

Lösningar finns anslagna 2012-08-31 på Värmeteknik och maskinläras anslagstavla.

Tentamen kommer att rättas anonymt. Resultat meddelas via LADOK senast 2012-09-18

Granskning får ske 2012-09-20 kl. 12.00 - 12.30 och 2012-09-27, kl. 12.00 - 12.30 i Värmeteknik och maskinläras bibliotek.

1. Ett ofta föreslaget sätt att använda spillvärme (eller annat "nästan gratis" värme) är att omvandla det till arbete/el i en så kallad Organic Rankine Cycle (ORC). Skillnaden mot den vanliga Rankine-cykeln är i princip endast att man använder ett annat arbetsmedium än vatten som är bättre anpassat till att temperaturnivåerna är lägre för dessa tillämpningar. I den här uppgiften skall vi undersöka vilka termiska verkningsgrader som är möjliga att uppnå för en ORC. Ett sätt att öka verkningsgraden är att införa en internvärmeväxling i cykeln:



För ORCn gäller att arbetsmediet är HFC-134a (se Elliott-Lira appendix E.10 för data), att kondenseringstemperaturen är 10 °C, att förångningstemperaturen är 90 °C, att temperaturen efter förångaren (T_1) är 110 °C, att utloppet från kondensorn är mättad vätska, att pumparbetet antas försumbart, att turbinens isentropverkningsgrad är 0,7, och att tryckfall i rörledningar och vid passage av värmeväxlare, kondensator och förångare antas försumbara.

- Vad blir cykelns termiska verkningsgrad om vi inte använder oss av värmeväxlaren?
- Vad blir cykelns termiska verkningsgrad om vi använder värmeväxlaren att kyla T_3 till 20 °C?
- Vad är den högsta möjliga termiska verkningsgraden för någon cykel som hämtar värme vid en konstant temperatur T_H och kyls vid en konstant temperatur T_C ? Välj vid beräkningen för jämförelsens skull T_H till lägsta möjliga för att kunna värma ORC-cykeln i denna uppgift och T_C till högsta möjliga för att kunna kyla.

(6 p)

- Emil och Emilia har att tryckprova ett tryckkärl med volymen 0,1 m³ som uppges klara 50 MPa (P_0) vid temperaturen 380 °C (T_0). De har att välja mellan att fylla kärlet med vatten eller med luft för provningen. De funderar nu på hur alternativen skiljer sig åt säkerhetsmässigt. Hjälpt dem med att beräkna vilken "sprängkraft" som teoretiskt maximalt skulle kunna utvecklas för respektive alternativ om kärlet plötsligt brister när önskad temperatur (T_0) och tryck (P_0) uppnåtts och innehållet expanderar snabbt, utan att blanda sig med (eller värmas/kylas av) omgivningen, till atmosfärstryck (approximeras här till 100 kPa).

- Visa, utgående från första och andra huvudsatsen samt definitioner, att sprängkraften (=maximalt arbete tillfört omgivningen) kan fås som

$$-\underline{W} = m(U(P_0, T_0) - U(P = 100 \text{ kPa}, S = S_0))$$

där index 0 betecknar ursprungstillståndet.

- Beräkna sprängkraften med vatten som medium.
- Beräkna sprängkraften med luft som medium. Luft får anses som idealgas med $C_p = 31 \text{ J/(mol K)}$ och $C_p/C_v = 1,43$.

(6 p)

3. Ett ämne A följer i gasfas tillståndsekvationen

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

där $a=0,24 \text{ m}^3\text{K/mol}$ och $b=252 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$.

- a) Visa, utgående från lämpliga ekvationer i läroboken (ange vilka och om någon har en speciell förutsättning så ingår att ge argument för att ekvationen gäller för detta fall), att fugacitetskoefficienten ϕ för denna tillståndsekvation kan beräknas som

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

(2p)

- b) Ämne A blandas med ett ämne B och innesluts i en behållare där gas-vätske-jämvikt uppnås. Temperaturen är 360 K och trycket mäts upp till 1,5 MPa. Ångtrycket för ämne B är så lågt att det får antas att gasfasen består av enbart ämne A. Ångtrycket för rent ämne A är vid 360 K 3,04 MPa. Aktivitetsfaktorn för ämne A i vätskefasen får antas vara 4,5 och ingen så kallad Poyntingkorrektin behöver göras. Beräkna under dessa förutsättningar och med användning av uttrycket i a) molandelen av A i vätskefasen!

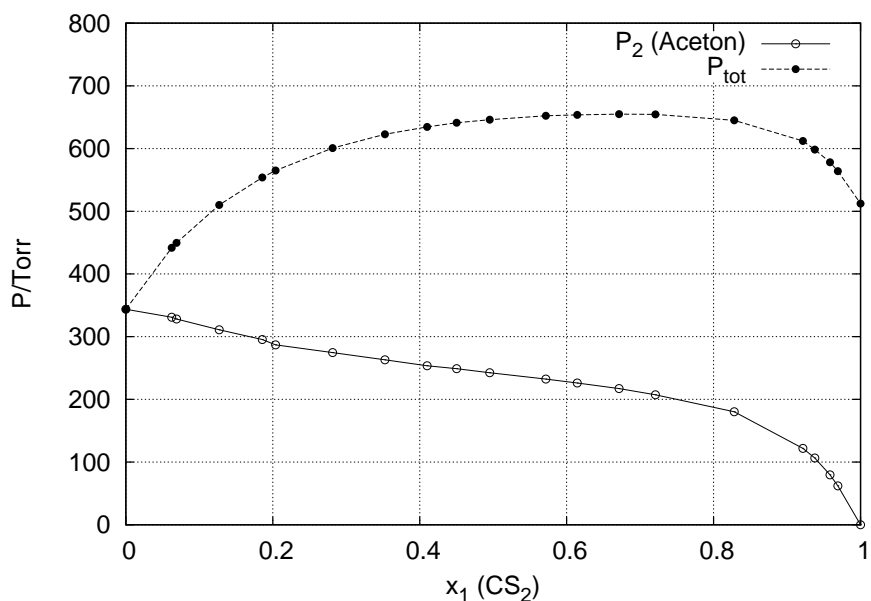
(4 p)

4. a) En viss mängd neon har volymen 1.00 dm^3 vid trycket 1.00 bar och temperaturen 25.0°C . Beräkna ΔU och ΔG om gasen värms till 125.0°C och samtidigt expanderar till 2.00 dm^3 . För $\text{Ne}(\text{g})$ är värmekapaciteten $C_V = 3R/2$ i det aktuella temperaturintervallet. Vidare är $S^\ominus = 146.33 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ vid 25.0°C . Gasen får betraktas som ideal. Standardtryck: 1 bar . (4 p)

b) Medelfarten för en neonatom vid 25.0°C är 559 m s^{-1} . Beräkna medelfarten, $\langle v \rangle$, för den knappt dubbelt så tunga argonatomerna samt U och C_V för $\text{Ar}(\text{g})$ vid 100.0°C . (2 p)

Totalt: 6 poäng

5. Den binära blandningen av koldisulfid, CS_2 , och aceton, $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$, studerades tidigt av Jan von Zawidzki [*Z. Physik. Chem.* **35**, 129 (1900)]. Figuren nedan visar hur partialtrycket av aceton (komponent 2) och totaltrycket varierar med molbråket koldisulfid (komponent 1) i vätskefasen vid 35.17°C .



a) Beräkna från data i diagrammet ovan $\Delta_{\text{mix}}G$, G^E samt $P_{\text{tot}}^{\text{is}}$ vid $x_1 = 0.6$. Använd Raoult's lag som referens. Beteckningen "is" står för idealt system. (4 p)

b) Bestäm mha diagrammet ovan Henrys konstant för aceton i koldisulfid och beräkna aktivitetsfaktorn för aceton (γ_2) vid acetonmolbråket $x_2 = 0.2$ med Henrys lag som referens. (2 p)

Totalt: 6 poäng

Lösningförslag Termodynamik 2012-08-30

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 - ORC-cykel

I punkt 1 är $T = 110\text{ C}$ och P är lika med mättnadstrycket för förångningstemperaturen 90 C . H kan då fås ur diagram för HFC-134a

$$H1 := 463 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$$

I punkt 2is, så är entropin = $S1$ och trycket lika med mättnadstrycket för kondenseringstemperaturen 10 C . Ur diagram kan då avläsas

$$H2is := 418 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}} \quad \eta_{is} := 0.7 \quad (\text{givet})$$

$$H2 := H1 - (H1 - H2is) \cdot \eta_{is} = 431.5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$$

$$H4 := 214 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}} \quad (\text{mättad vätska vid kondenseringstemp})$$

$$H5 := H4 \quad (\text{pumparbete försummas})$$

a) Sökt är termisk verkningsgrad för fallet utan w_x

$$H3 := H2 \quad H6 := H5$$

$$\eta_a := \frac{H1 - H2}{H1 - H6} = 0.127$$

b) Samma, fast för fallet med w_x . Vi vet att utloppstemperaturen är 20 C och att trycket är detsamma som kondenseringstrycket. Diagrammet ger

$$H3 := 414 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$$

$H6$ fås mha av en värmebalans över värmeväxlaren (massflödet är detsamma på båda sidorna)

$$H6 := H5 + (H2 - H3) = 231.5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$$

Det ger

$$\eta_b := \frac{H1 - H2}{H1 - H6} = 0.136 \quad \frac{\eta_b}{\eta_a} = 1.076$$

c)

$$T_H := (110 + 273.15) \cdot \text{K} \quad T_C := (10 + 273.15) \cdot \text{K}$$

$$\eta_c := \frac{T_H - T_C}{T_H} = 0.261$$

Svar: De sökta verkningsgraderna är 12,7%, 13,6% resp 26,1%

Uppgift 2

- a) En entropibalans ger (inget massflöde in/ut, inget värmefflöde)

$$\frac{d}{dt}S \equiv \frac{d}{dt}S_{\text{gen}} \quad \text{"Värsta" fallet fås då ingen entropi generas, dvs då } S=\text{konstant}$$

En energibalans (inget in/utflöde, inget värmefflöde, konstant massa) ger

$$\left(\frac{d}{dt}U\right) \equiv \frac{d}{dt}W_{\text{EC}}$$

vilka tillsammans ger det sökta uttrycket

- b) Medium vatten

För begynnelsestillståndet, så fås U_0 och S_0 ur tabell för underkyld vätska

$$U_0 := 1667.1 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad S_0 := 3.8101 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad T_0 := (380 + 273.15) \cdot \text{K} \quad P_0 := 50 \cdot \text{MPa}$$

För sluttillståndet så känner vi $P=100$ kPa och $S=S_0$. Vi ser i jämviktstabell att vi hamnar i det fuktiga området.

$$SL_{100} := 1.3028 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad SV_{100} := 7.3589 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad P_f := 100 \cdot \text{kPa}$$

$$UL_{100} := 417.4 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad UV_{100} := 2505.55 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$q := \frac{S_0 - SL_{100}}{SV_{100} - SL_{100}} = 0.414$$

$$U_f := UL_{100} \cdot (1 - q) + q \cdot UV_{100} = 1.282 \times 10^3 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Vi behöver även massan, den fås ur volymitet och volym

$$V_0 := 0.001588 \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \quad \text{Vol} := 0.1 \cdot \text{m}^3 \quad (\text{givet})$$

$$m_b := \frac{\text{Vol}}{V_0} = 62.972 \text{ kg}$$

$$\text{Spr}_{\text{vatten}} := m_b \cdot (U_0 - U_f) = 24.256 \cdot \text{MJ}$$

- c) Medium idealgas

$$C_p := 31 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad \kappa := 1.43 \quad C_v := \frac{C_p}{\kappa} = 21.678 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

För att få ändringen i inre energi, så behöver vi temperaturändringen

För en isentrop process så har vi

$$T_f := T_0 \cdot \left(\frac{P_f}{P_0}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \quad T_f = 100.794 \text{ K}$$

$$V_{\text{ideal}} := \frac{R \cdot T_0}{P_0} = 1.086 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$n := \frac{V_{\text{ol}}}{V_{\text{ideal}}} = 920.728 \text{ mol}$$

$$\text{Spr}_{\text{luft}} := n \cdot C_v \cdot (T_0 - T_f) = 11.025 \cdot \text{MJ}$$

Svar: I detta fall är luft att föredra ur säkerhetssynpunkt, då sprängkraften, ca 11 MJ, är lägre än den för vatten som är ca 24 MJ.

Kommentar: Jämförelsevis är sprängkraften hos ett kg TNT 4.6 MJ/kg, så ordentliga skyddsåtgärder behövs i båda fallen.

I vattenfallet skulle fönster kunna spräckas upp till 130 m bort!

Uppgift 3 -

a) Enklast är att använda sig av E-L ekv 8.23 som gäller när Z är funktion av T och P

b) Givet:

$$a := 0.24 \cdot \frac{\text{K} \cdot \text{m}^3}{\text{mol}} \quad b := 252 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad \frac{R}{\text{mol} \cdot \text{K}} := 8.3143 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\phi(P, T) := e^{\frac{P}{R \cdot T} \cdot \left(b - \frac{a}{T} \right)}$$

$$P_1 := 1.5 \cdot 10^6 \cdot \text{Pa} \quad T_1 := 350 \cdot \text{K} \quad P_{\text{sat}} := 3.04 \cdot \text{MPa}$$

$$\frac{P_1}{R \cdot T_1} \cdot \left(b - \frac{a}{T_1} \right) = -0.224$$

Fugacitetskoefficient för A vid aktuellt T Och P $\phi(P_1, T_1) = 0.8$

Fugacitetskoefficient för A vid aktuellt T och mättnadstryck $\phi(P_{\text{sat}}, T_1) = 0.636$

$$\gamma_1 := 4.5 \quad (\text{givet})$$

Utgå t.ex. från E/L 9.29 och 9.32 tillsammans med givna uppgifter, vilket ger

$$x := \frac{\phi(P_1, T_1)}{\gamma_1 \cdot \phi(P_{\text{sat}}, T_1)} \cdot \frac{P_1}{P_{\text{sat}}} \quad x = 0.138$$

Svar Molandelen A i vätskan är ca 14 %.

Kortfattade lösningsförslag till tentamen i Termodynamik 2012-08-30, uppgifterna 4 och 5

4.a) Inre energin beror endast av T för en ideal gas (Elliott/Lira s. 52).
Data: $P_1 = 1.00$ bar, $V_1 = 1.00$ dm³, $T_1 = 298.15$ K, $V_2 = 2.00$ dm³,
 $T_2 = 398.15$ K.

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V(T_2 - T_1) = 1247.17 \text{ J mol}^{-1}.$$

$$\text{Ämnesmängden: } n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} \approx 0.04034 \text{ mol},$$

dvs $\Delta \underline{U} = n\Delta U \approx \mathbf{50.3}$ J. Definitionen $G = H - TS$ ger:

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS).$$

Entalpin beror endast av T för en ideal gas och $C_P = C_V + R$,

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = (C_V + R)(T_2 - T_1) = 2078.62 \text{ J mol}^{-1}.$$

Entropibidraget till ΔG ges av

$$\Delta(TS) = T_2 S_2 - T_1 S_1,$$

där $S_1 = S^\ominus = 146.33 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (ideal gas, 1 bar) och $S_2 = S_1 + \Delta S$.
Entropiändringen fås som (Elliott/Lira s. 101):

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \approx 9.37037 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

vilket ger $S_2 \approx 155.700 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta(TS) \approx 18363.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ och
 $\Delta \underline{G} = n\Delta G \approx \mathbf{-657}$ J.

4.b) För fartmåtten (v_{mp} , $\langle v \rangle$, v_{RMS}) gäller att $v \propto \sqrt{T/M}$, dvs

$$\langle v_2 \rangle = \langle v_1 \rangle \sqrt{\frac{M_1 T_2}{M_2 T_1}}, \quad (\text{framgår av Elliott/Lira (1.17), s. 17})$$

vilket med $\langle v_1 \rangle = 559 \text{ m s}^{-1}$, $T_1 = 298.15 \text{ K}$, $M_1 = 20.180 \text{ g mol}^{-1}$,
 $T_2 = 373.15 \text{ K}$, $M_2 = 39.948 \text{ g mol}^{-1}$ ger $\langle v_2 \rangle \approx \mathbf{444}$ m s⁻¹. Argon, lik-
som neon, är en monoatomär gas som endast har translationsfrihetsgrader¹,
dvs värmekapaciteten är densamma, $C_V = 3 \times \frac{1}{2} R \approx 12.47 \text{ J K mol}^{-1}$. Defini-
tionen $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ ger (med konstant C_V , $T = 373.15 \text{ K}$ och $U(0) = 0$)

$$U = \frac{3}{2} RT \approx \mathbf{4.65} \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{se Elliott/Lira s. 18}).$$

¹Vid mycket hög temperatur kan atomen exciteras elektroniskt.

5.a) Från diagrammet (gäller vid $T = 308.32$ K) uppskattar vi för $x_1 = 0.6$ $P_{\text{tot}} = 653$ Torr, $P_2 = 228$ Torr, $P_1^* = 512$ Torr, $P_2^* = 344$ Torr. Det ideala systemet skulle ha totaltrycket

$$P_{\text{tot}}^{\text{is}} = \sum_i x_i P_i^* = x_1 P_1^* + (1 - x_1) P_2^* \approx \mathbf{445} \text{ Torr.}$$

Aktivitetsfaktorerna fås via $a_i = \gamma_i x_i = P_i/P_i^*$ (Elliott/Lira s. 363):

$$\gamma_1 = \frac{P_{\text{tot}} - P_2}{P_1^* x_1} \approx 1.3835,$$

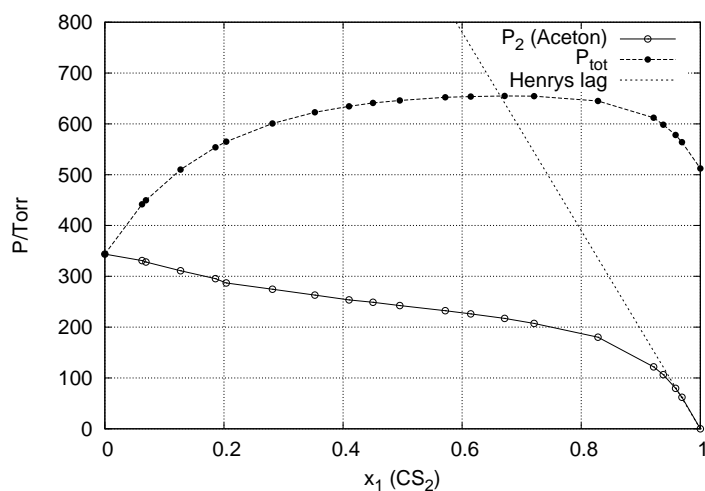
$$\gamma_2 = \frac{P_2}{P_2^* (1 - x_1)} \approx 1.6570.$$

Fria blandningsenergin blir (Elliott/Lira s. 358) ($x_2 = 1 - x_1 = 0.4$)

$$\Delta_{\text{mix}} G = RT[x_1 \ln(\gamma_1 x_1) + x_2 \ln(\gamma_2 x_2)] = -708.2 \approx \mathbf{-708} \text{ J mol}^{-1}.$$

Motsvarande ideala resultat fås då $\gamma_i = 1$: $\Delta_{\text{mix}} G^{\text{is}} = -1725.3 \text{ J mol}^{-1}$, dvs $G^E = \Delta_{\text{mix}} G - \Delta_{\text{mix}} G^{\text{is}} \approx \mathbf{1020} \text{ J mol}^{-1}$. Det stora positiva värdet på G^E och det mycket lägre "ideala" trycket visar att de båda komponenternas tendens att blandas är mindre än i det ideala fallet.

5.b) Henrys lag, $P = hx$, motsvaras av tangenten till tryckkurvan i gränsen då halten av det lösta ämnet går mot noll (Elliott/Lira s. 296),



Riktningkoefficienten ger Henrys konstant, $h \approx \mathbf{1950}$ Torr. Sambandet

$$a_2 = \gamma_2 x_2 = \frac{P_2}{h_2}$$

ger

$$\gamma_2 = \frac{a_2}{x_2} = \frac{P_2}{h_2 x_2} \approx \frac{187}{1950 \times 0.2} \approx \mathbf{0.48}$$