

TENTAMEN I TERMODYNAMIK för K2, Kf2 och TM2 (KVM091 och KVM090) 2013-10-21 kl. 14.00 - 18.00

Hjälpmiddel: Kursböckerna "Elliott-Lira: Introductory Chemical Engineering Thermodynamics" inklusive utdelat "Komplettering av föreläsningmaterial" (13-15 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. 15.00 kommer Lennart Vamling, ankn. 3021 eller Nikola Markovic, ankn. 3114, att första gången vara tillgänglig i skrivsalen.

Lösningar finns anslagna 2013-10-22 på Värmeteknik och maskinläras anslagstavla.

Tentamen kommer att rättas anonymt. Resultat meddelas via LADOK senast 2013-11-08

Granskning får ske 2013-11-11 kl. 12.00 - 12.30 och 2013-11-18, 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. Ett välisolerat tryckkärl är (med hjälp av en vakuumpump) helt tömt på innehåll. Till kärlet tillförs $0,00100 \text{ m}^3$ vatten med temperaturen $360 \text{ }^\circ\text{C}$ och trycket $20,0 \text{ MPa}$. Hur stor volym behöver kärlet ha för att trycket efter påfyllnad inte skall överstiga $0,200 \text{ MPa}$?

(6 p)

2. En värmepumpstillverkare annonserar ut att de har en ny modell som när den hämtar värme från en ström som håller 0°C in och lämnar värme till en ström som håller 35°C ut uppnår ett COP på 5,03, där COP definieras som

$$COP = \frac{\text{levererad effekt i kondensorn}}{\text{tillförd effekt (arbete) i kompressorn}}$$

- a) Betrakta den vanliga värmepumpscykel. Låt η beteckna kompressorns isentropverkningsgrad, COP den verkliga värmefaktorn och COP_{100} den värmefaktor som skulle uppnås om kompressorns isentropverkningsgrad uppgår till 100 %. Visa, utgående från definitioner, att

$$COP = \eta COP_{100} + 1 - \eta$$

(2 p)

- b) Använd ovan givna data och samband för att beräkna vilken isentropverkningsgrad som behövs för att nå COP=5,03! Till din hjälp har du dessutom nedanstående tabelldata. Använd de punkter du behöver. I något fall är det inte säkert att exakt rätt punkt finns med, använd i så fall den som är "närmast". Du behöver inte interpolera.

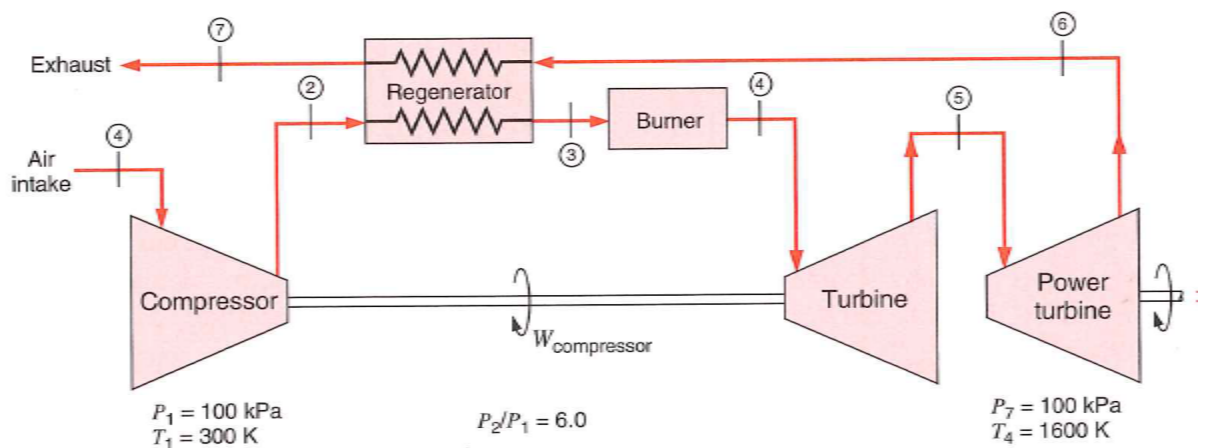
Tillstånd	Entropi kJ/kg K	Entalpi J/kg
Förångartryck, mättad ånga	1,8808	408,88
Kondensortryck, mättad vätska	1,2669	249,74
Kondensortryck, mättad ånga	1,8346	424,88
Kondensortryck, 10 C överhettning	1,8730	437,03
Kondensortryck, 12.5 C överhettning	1,8820	439,93
Kondensortryck, 15 C överhettning	1,8908	442,79

(4 p)

3. En gasturbin, som är avsedd att installeras i en bil, är utrustad med två seriekopplade turbiner. Den första turbinen driver endast kompressorn medan den andra driver bilen. I cykeln används också en värmeväxlare (Regenerator) för värmeåtervinning (se figur). För att undvika att få för stor/dyr värmeväxlare så dimensioneras den så att temperaturen ut på den kalla sidan (T_3) blir 120 K lägre än den in på den varma sidan (T_6). Temperaturen i inloppet till kompressorn är 300 K, trycket in 100 kPa och dess tryckförhållande är 6,0. Temperaturen i inloppet till första turbinen (T_4) är 1600 K. Isentropverkningsgraden för kompressorn är 0,82 och för de båda turbinerna är den 0,87. Tryckfall i värmeväxlare och brännkammare kan försummas. Arbetsmediet kan approximeras som idealgas med $C_p=1,005$ kJ/(kg K), $C_p/C_v=1,4$ och molvikt 29,0 g/mol.

a) Beräkna trycket mellan turbinerna (P_5) (3 p)

b) Beräkna cykelns termiska verkningsgrad (3 p)



4. Blandningar av aceton (1) och kloroform (2) studerades av Apelblat *et al.* [Fluid Phase Equilibria, 4 (1980) 229]. Vid temperaturen 35.17°C och $x_1 = 0.706$ erhöles totaltrycket 38.77 kPa med $y_1 = 0.807$. Av artikeln framgår också att blandningsentalpin under dessa betingelser är $\Delta_{\text{mix}}H = -1390 \text{ J mol}^{-1}$. Vid angiven temperatur har aceton och kloroform ångtrycken 46.85 respektive 39.93 kPa.

a) Beräkna G^E , H^E och S^E vid $x_1 = 0.706$ och 35.17°C. Aktivitetsfaktorer enligt konvention I, dvs Raoult's lag som referens för båda komponenterna. (3 p)

b) Vid $x_1 = 0.749$ och 35.17°C är $G^E = -414 \text{ J mol}^{-1}$. Uppskatta totaltrycket över en blandning med $x_1 = 0.400$ vid 35.17°C med hjälp av Margules enparameterekvation. (2 p)

c) Från en annan källa framgår att Henrys konstant för kloroform i aceton vid 35.17°C är 19.3 kPa. Beräkna aktivitetsfaktorn för kloroform vid $x_1 = 0.706$ med Henrys lag som referens. (1 p)

Totalt: 6 poäng

5. Vid produktion av generatorgas är jämvikten $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ avgörande för utbytet. Vid totaltrycket 1.0 bar varierar *gasfasens* sammansättning med temperaturen enligt data i tabellen nedan:

Temperatur (°C)	450	500	600	700
Molbråk y_{CO_2}	0.98	0.95	0.77	0.42

a) Beräkna reaktionsomsättningen (ξ) vid 600°C då 1.00 mol $\text{CO}_2(\text{g})$ införs i en reaktionscylinder som från början bara innehåller kol. Cylinderns volym anpassas så att sluttrycket blir 1.0 bar. (1 p)

b) Bestäm med hjälp av ovan givna experimentella data ΔH° och ΔS° för jämvikten. (3 p)

c) Vid 298.15 K är standardbildningsentalpin för $\text{CO}_2(\text{g})$ och $\text{CO}(\text{g})$ -393.51 respektive -110.53 kJ mol⁻¹ (C(s) är i sitt referenstillstånd). Standardentropin för $\text{CO}_2(\text{g})$, C(s) och $\text{CO}(\text{g})$ är 213.74, 5.74 respektive 197.67 J K⁻¹ mol⁻¹. Uppskatta jämviktskonstanten vid 600°C från dessa uppgifter. (2 p)

Totalt: 6 poäng

~~~~

$$MJ := 1000 \text{ kJ}$$

~~~~

Lösningförslag Termodynamik 131021

Uppgift 1 - Energibalans

Givet:

$$V_{in} := 0.001 \text{ m}^3$$

En energibalans (integrerad) ger:

$mU_0 = mH_{in}$, vilket innebär att $U = H_{in}$

dessutom gäller att $U_1 = U_L \cdot (1 - q) + U_V \cdot q$ (1) och att $V_1 = V_L \cdot (1 - q) + V_V \cdot q$ (2), där q är massfraktion gas.

Ur tabell fås

$$H_{in} := 1740.1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad V := 0.001825 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

$$U_L := 504.49 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad U_V := 2529.09 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad V_L := 0.001061 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \quad V_V := 0.8857 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

vilket ger

$$m_1 := \frac{V_{in}}{V} = 0.548 \text{ kg} \quad U_1 := H_{in}$$

$$q := \frac{U_1 - U_L}{U_V - U_L} = 0.61 \quad V_1 := V_L \cdot (1 - q) + V_V \cdot q = 0.541 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

$$V := m_1 \cdot V_1 = 0.296 \cdot \text{m}^3$$

Svar: Volymen bör vara minst 0,3 m³

Uppgift 2

a)

Utgå från standard kompressionscykel - se EL figur 4.9/5.8

Observera att COP i boken avser en kylcykel och inte en värmepumpscykel

Numrering enligt figur 4.9/5.8 (fast is betecknar isentrop)

$$\text{Enligt definition: } \eta \equiv \frac{h_{3is} - h_2}{h_3 - h_2} \quad \text{COP}_{100} \equiv \frac{h_{3is} - h_4}{h_{3is} - h_2}$$

$$\text{Det ger att } \eta \text{COP}_{100} + 1 - \eta \equiv \frac{h_{3is} - h_2}{h_3 - h_2} \cdot \frac{h_{3is} - h_4}{h_{3is} - h_2} + 1 - \frac{h_{3is} - h_2}{h_3 - h_2}$$

$$\frac{h_{3is} - h_2}{h_3 - h_2} \cdot \frac{h_{3is} - h_4}{h_{3is} - h_2} + 1 - \frac{h_{3is} - h_2}{h_3 - h_2} \equiv \frac{h_{3is} - h_4 + h_3 - h_2 - h_{3is} + h_2}{h_3 - h_2}$$

$$\frac{h_{3is} - h_4 + h_3 - h_2 - h_{3is} + h_2}{h_3 - h_2} \equiv \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h_2} \equiv \text{COP} \quad \text{VSB}$$

- b) För att kunna utnyttja sambande från a), så behöver vi beräkna COP100. För det behöver vi ett antal entalpier. Ur i uppgiften given tabell

$$h_2 := 408.88 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad h_4 := 249.74 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad s_2 := 1.8808 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Den punkt vid kondensortryck som har s närmast s_2 är den för 12.5 C överhettning. Använd dess h för beräkning av COP100=COPis

$$h_{3is} := 439.93 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\text{COP}_{100} := \frac{h_{3is} - h_4}{h_{3is} - h_2} \quad \text{COP}_{100} = 6.125$$

Givet i texten $\text{COP} := 5.03$ ur a): $\eta_{\text{calc}} := \frac{\text{COP} - 1}{\text{COP}_{100} - 1}$

$$\eta_{\text{calc}} = 0.786$$

Svar: Kompressorns verkningsgrad måste vara 79% för att nå önskat COP.

Uppgift 3 - gasturbin med värmeåtervinning

Givet (numrering enligt figur): $T_1 := 300 \cdot \text{K}$ $P_1 := 100 \cdot \text{kPa}$ $P_2 := 6 \cdot P_1$

$T_4 := 1600 \cdot \text{K}$ $P_7 := 100 \cdot \text{kPa}$ $P_6 := P_7$ $P_3 := P_2$ $P_4 := P_3$

$\gamma := 1.4$ $\eta_{\text{komp}} := 0.82$ $\eta_{\text{turbin}} := 0.87$ $C_p := 1.005 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$

- a) Sökt är P5. Vi känner P4 och T4, men vi behöver någon mer info för att därifrån kunna beräkna tillståndet i 5. Det kan vi få genom att använda att arbetet i första turbinen helt skall användas för att driva kompressorn, dvs. $-W_{45} = W_{12}$.

Vi behöver alltså börja med att beräkna arbetet i kompressorn!

$$T_{2is} := T_1 \cdot \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 500.553 \text{ K} \quad \Delta T_{12is} := T_{2is} - T_1$$

$$\Delta T_{12} := \frac{\Delta T_{12is}}{\eta_{\text{komp}}} = 244.577 \text{ K} \quad W_{12} := C_p \cdot \Delta T_{12} = 245.8 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Vi kan nu använda "lika effekter" för att beräkna temperaturändringen över första turbinen. Arbeten/effekter, massflöden och C_p är lika, så för temperaturändringen får vi då

$$\Delta T_{45} := -\Delta T_{12} \quad \text{Den isentropa temp-ändringen blir då } \Delta T_{45is} := \frac{\Delta T_{45}}{\eta_{\text{turbin}}} = -281.123 \text{ K}$$

Ur detta kan vi beräkna T5is och därmed trycket efter isentrop expansion

$$T_{5is} := T_4 + \Delta T_{45is} = 1.319 \times 10^3 \text{ K} \quad P_5 := P_4 \cdot \left(\frac{T_{5is}}{T_4} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = 305.103 \cdot \text{kPa}$$

Formeln för P5 ovan fås antingen ur E/L (uppl 2) 4.29 eller ur Data&Diagram

- b) För att beräkna cykelverkningsgraden behöver vi utfört arbete i turbin 2 och tillförd värme i brännaren. I och med att vi har konstant Cp och massflöde, så räcker det att få tag på T3 och T6!

$$T_5 := T_4 + \Delta T_{45} = 1.355 \times 10^3 \text{ K} \quad T_{6is} := T_5 \cdot \left(\frac{P_6}{P_5} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 985.511 \text{ K}$$

$$\Delta T_{56is} := T_{6is} - T_5 \quad \Delta T_{56} := \Delta T_{56is} \cdot \eta_{\text{turbin}} = -321.823 \text{ K}$$

$$T_6 := T_5 + \Delta T_{56} = 1.034 \times 10^3 \text{ K}$$

$$T_3 \text{ fås ur att temperaturskillnaden mellan } T_6 \text{ och } T_3 \text{ är given} \quad \Delta T_{36} := 120 \cdot \text{K}$$

$$T_3 := T_6 - \Delta T_{36}$$

$$\eta_{\theta} := \frac{T_5 - T_6}{T_4 - T_3} = 0.469$$

- Svar: a) Trycket mellan turbinerna är 305 kPa**
b) Den termiska verkningsgraden är 47%

Kortfattade lösningsförslag till tentamen i Termodynamik 2013-10-21, uppgifterna 4 och 5

4.a) Aktivitetsfaktorerna fås via $a_i = \gamma_i x_i = P_i/P_i^*$ [Elliott/Lira s. 409]:

$$\begin{aligned}\gamma_1 &= \frac{y_1 P_{\text{tot}}}{x_1 P_1^*} \approx 0.9459, \\ \gamma_2 &= \frac{(1 - y_1) P_{\text{tot}}}{(1 - x_1) P_2^*} \approx 0.6374.\end{aligned}$$

Via fria blandningsenergin, $\Delta_{\text{mix}}G$, fås [Elliott/Lira s. 424]

$$G^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) = -440.05 \approx \mathbf{-440} \text{ J mol}^{-1}.$$

Eftersom $\Delta_{\text{mix}}H^{\text{is}} = 0$ gäller att $H^E = \Delta_{\text{mix}}H = \mathbf{-1390} \text{ J mol}^{-1}$ [Elliott/Lira s. 105]. Från $G^E = H^E - TS^E$ erhålls

$$S^E = \frac{H^E - G^E}{T} \approx \mathbf{-3.1} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

4.b) Uttrycket för fria blandningsenergin ger med Margules-approximationen följande resultat för G^E [Elliott/Lira s. 410]: $G^E = \Delta_{\text{mix}}G - \Delta_{\text{mix}}G^{\text{is}} = ARTx_1x_2$. Med givna data bestäms Marguleskonstanten till $A = -0.859030$. Aktivitetsfaktorerna vid $x_1 = 0.4$ blir [Elliott/Lira s. 425]

$$\gamma_1 = \exp(A(1 - x_1)^2) \approx 0.7340, \quad \gamma_2 = \exp(Ax_1^2) \approx 0.8716.$$

Från definitionen av aktivitet

$$a_i = \gamma_i x_i = \frac{P_i}{P_i^*}, \quad \text{kan partialtrycken bestämmas:}$$

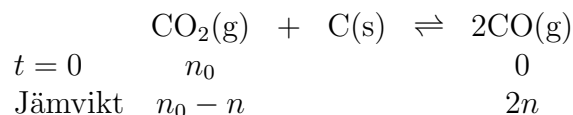
$$P_1 = P_1^* x_1 \gamma_1 = 13.76 \text{ kPa}, \quad P_2 = P_2^* (1 - x_1) \gamma_2 = 20.88 \text{ kPa},$$

dvs $P_{\text{tot}} = P_1 + P_2 \approx \mathbf{34.6} \text{ kPa}$, i god överensstämmelse med experiment (34.1 kPa). Den stora negativa avvikelser från Raoult's lag anses bero på komplexbildning mellan olika molekyler i vätskeblandningen. En modell som inkluderar $A+B+AB +AB_2$ ger bra överensstämmelse med experimenten.

4.c) Från definitionen av aktivitet och aktivitetsfaktor fås med idealgasapproximation [Elliott/Lira s. 440] $a_i = \gamma_i x_i = P_i/h_i$ vilket ger

$$\gamma_2 = \frac{(1 - y_1) P_{\text{tot}}}{(1 - x_1) h_2} \approx \mathbf{1.32}.$$

5.a) Mängden *gas* initialt och vid jämvikt:



Reaktionsomsättningen [Elliott/Lira s. 108]:

$$\xi = \frac{(n_0 - n) - n_0}{-1} = \frac{2n - 0}{2} = n.$$

Det givna molbråket och resultatet ovan ger

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{n_0 - n}{n_0 + n}, \quad \xi = n = \frac{n_0(1 - y_{\text{CO}_2})}{1 + y_{\text{CO}_2}} \approx \mathbf{0.13} \text{ mol.}$$

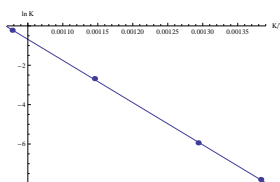
5.b) Jämviktskonstanten [Elliott/Lira s. 638]:

$$K = \frac{a[\text{CO}(\text{g})]^2}{a[\text{CO}_2(\text{g})]a[\text{C}(\text{s})]} \approx \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}P^\ominus} = \frac{(1 - y_{\text{CO}_2})^2 P}{y_{\text{CO}_2} P^\ominus} = \frac{(1 - y_{\text{CO}_2})^2}{y_{\text{CO}_2}},$$

där vi utnyttjat att $a_i \approx 1$ för kondenserade faser och idealgasapproximationen $a_i \approx P_i/P^\ominus$ samt att $P_i = y_i P$ och att totaltrycket råkar vara detsamma som standardtrycket. Från $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus = -RT \ln K$ fås

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

dvs $\ln K$ mot $1/T$ bör ge en rät linje med riktningskoefficient $-\Delta H^\ominus/R$ och intercept $\Delta S^\ominus/R$. Anpassningen ($R^2 \approx 0.9999$) ger $\Delta H^\ominus \approx \mathbf{178} \text{ kJ mol}^{-1}$ och $\Delta S^\ominus \approx \mathbf{182} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.



5.c) Beräkna ΔH^\ominus och ΔS^\ominus för reaktionen vid 298.15 K [Elliott/Lira s. 110]:

$$\Delta H^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\ominus(i) = 172450 \text{ J mol}^{-1}, \quad \Delta S^\ominus = \sum_i \nu_i S^\ominus(i) = 175.86 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Vi antar att $\Delta C_P^\ominus \approx 0$ och använder värdena ovan även vid 873.15 K:

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus \approx 18897.84 \text{ J mol}^{-1}, \quad K = \exp(-\Delta G^\ominus/RT) \approx \mathbf{0.074},$$

i förvånande god överensstämmelse med det experimentella värdet (0.069).