

TENTAMEN I TERMODYNAMIK för K2, Kf2 och TM2 (KVM091 och KVM090) 2017-08-16 kl. 14.00 - 18.00

Hjälpmedel: Kursböckerna "Elliott-Lira: Introductory Chemical Engineering Thermodynamics" inklusive utdelat "Komplettering av föreläsningsmaterial" (15/17 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. 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 kommer att publiceras 2017-08-17 på kurshemsidan (Pingpong).

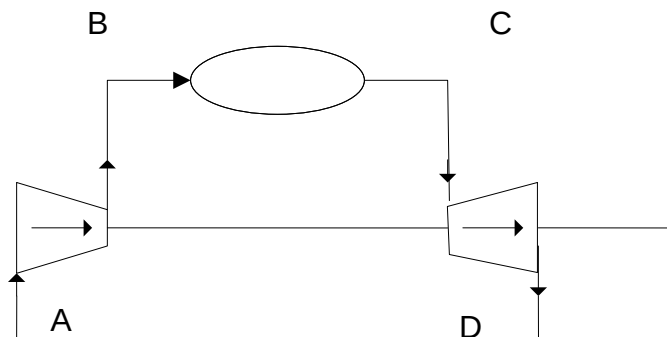
Tentamen kommer att rättas anonymt. Resultat meddelas via LADOK senast 2017-09-04

Granskning får ske 2017-09-05 kl. 12.00 - 12.30 och 2017-09-12, kl. 12.00 - 12.30 i rum 3217 (Kemihuset, plan 3, längst ut mot Gibraltargatan)

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

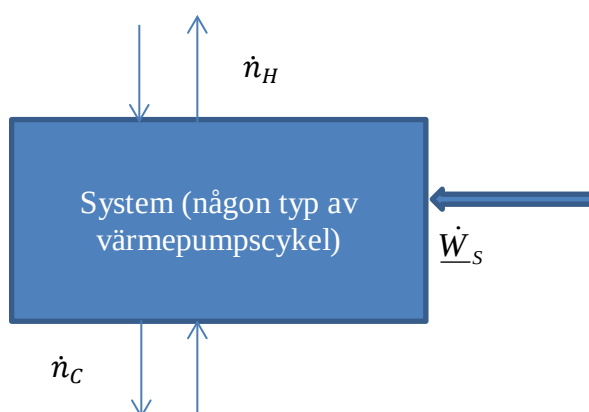
Tryck efter kompressor	1,0 MPa
Högsta temperatur i cykeln	1100 °C
Kompressorns isentropverkningsgrad	0,80
Turbinens isentropverkningsgrad	0,85
Trycket vid C (se figur) är 15 kPa lägre än det vid B	

Antag att i kompressorinloppet är temperaturen 20 °C och trycket 95 kPa, att trycket i turbinutloppet är 105 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)

2. Det teoretiskt högsta möjliga COP någon typ av värmepumpscykel kan uppnå om värmekällan håller temperaturen konstant vid T_C och värmesänkan har temperaturen T_H (konstant) är som bekant $COP_{max} = T_H/(T_H - T_C)$. I den här uppgiften skall vi undersöka vad COP maximalt kan bli för ett fall då temperaturerna ändras vid värmeöverföring till/från systemet. För detta använder vi ett system (modell) enligt nedanstående figur, där ström H (värmesänkan) antas vara idealgas med flödet 10 mol/s som går in i systemet och sedan går ut igen med oförändrat massflöde och tryck, men med ändrad temperatur. Vi har även ett idealgasflöde C (värmekällan) som också går ut med samma massflöde och tryck som det gick in i systemet med. C_p för dessa får antas vara konstanta. Systemet är välisolerat och dess volym är konstant.



Antag att

	Ström H (värmesänka)	Ström C (värmekälla)
Inloppstemperatur	330 K	290 K
Utloppstemperatur	350 K	270 K
C_p	29,2 J/(mol K)	29,1 J/(mol K)

Vilket är det *teoretiskt maximala COP* som kan uppnås för dessa temperaturer? Hur mycket skiljer det från vad som skulle kunna uppnås med konstant temperatur (= inloppstemperaturen) för värmekälla respektive värmesänka?

(5 p)

3. Uppgiften här är att beräkna vilket COP som kan uppnås för *en standard värmepumpscykel*, där givna uppgifter för värmekälla och värmesänka är de samma som i uppgift 2. Med standard menas att vi (till skillnad från uppgift 2 där utseendet inte var känt) vet att cykeln består av en kompressor, en kondensor, en strypventil och en förångare. Med standard menas också att utlopp från kondensor och utlopp från förångare får antas vara mättad vätska respektive mättad ånga och att förloppen i kondensor och förångare antas isobara. Kompressorn får antas vara adiabatisk och förlustfri. Antag också att gasflödet går i motsatt riktning (motströms) jämfört med R134a-flödet i både kondensorn och förångaren. Arbetsmediet i värmepumpen är R134a. Data för R134a (=HFC134a) finns i kursboken appendix E och i tabellen sist i uppgiften.

- a) Vilket är lägsta möjliga tryck i kondensorn och högsta möjliga i förångaren, om man vill undvika att temperaturskillnaden mellan idealgasflödet och R134a-flödet är mindre än 4,0 K någonstans i kondensorn respektive förångaren? Ange även mot trycken svarande mättnadstemperaturer. För full poäng får felen i mättnadstemperatur inte vara större än 1,0 K. **Ledning:** Att göra ett diagram med temperatur (idealgasflödets och R134a-flödets) på y-axeln med entalpiändring eller andel överfört värme på x-axeln för kondensorn respektive förångaren kan vara till hjälp att identifiera minsta temperaturskillnad.

(3 p)

- b) Vad blir COP om förångning och kondensation sker vid de tryck du fått fram i del a)? OBS! Om du inte löst deluppgift a) får du anta att kondensortrycket är 2,0 MPa och förångningstrycket är 0,20 MPa.

(4 p)

Kompletterande jämviktsdata för R134a (Tabell för lägre temperaturer finns i Elliott-Lira app. E)

T	P	HLiq	HVap
K	MPa	kJ/kg	kJ/kg
344	2,1574	305,76	428,75
348	2,3564	312,86	429,03
352	2,5693	320,22	428,93
356	2,7970	327,91	428,34
360	3,0405	336,06	427,08

Totalt (7 p)

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

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

(3 p)

b) Beräkna, med hjälp av i uppgiften given information, ΔH , ΔG och ΔA för en mol flytande trikloret (C₂HCl₃, $M = 131.388 \text{ g mol}^{-1}$) då trycket ändras från 1 bar till 8 bar vid temperaturen 293 K. Expansionskoefficienten, $\alpha_P = (\partial V / \partial T)_P / V = 1.19 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, och densiteten, $\rho = 1.46 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, kan båda antas vara oberoende av trycket i det aktuella intervallet. (3 p)

Totalt: 6 poäng

5. a) Koldioxids löslighet i vatten har studerats ingående, inte minst för bättre förståelse av olika geokemiska processer. Systemet har studerats över stora tryck- och temperaturintervall. Följande data (333.15 K) är hämtade från en beräkningsmodell [Chem. Geol. 193 (2003) 257]. Molbråket CO₂ i vätskan betecknas x_2 och P_2 är motsvarande partialtryck av CO₂ i gasfasen:

x_2	0.000247	0.00144	0.00288	0.0119	0.0182
P_2/bar	0.800	4.80	9.80	49.8	99.8

Bestäm med hjälp av givna data Henrys konstant (h_2) för CO₂ i H₂O samt beräkna aktivitetsfaktorn (γ_2) för löst CO₂ vid $x_2 = 0.0119$ med Henrys lag som referens. Du får behandla CO₂(g) som en ideal gas och du får försumma Poyntingkorrektionen. (3 p)

b) Henrys konstant ökar kraftigt med temperaturen mellan 0 och 100°C. Hur påverkar detta koncentrationen av CO₂(aq) i lösningen vid konstant partialtryck av CO₂(g)? Motivera! (1 p)

c) För tryck högre än ca 10 bar börjar olika icke-ideala effekter göra sig gällande för systemet. Vi skall här betrakta effekterna på CO₂(g). Enligt Dadson *et al.* [Proc. Phys. Soc. 92 (1967) 1115] ges andra virialkoefficienten för CO₂ av $B = -93.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ vid 333.15 K. Utnyttja tillståndsekvationen $PV = RT + BP$ för att beräkna kvoten V/V^{ig} och fugacitetsfaktorn (φ) för CO₂(g) vid 333.15 K och 50.0 bar. (2 p)

Totalt: 6 poäng

Lösningsförslag tentamen 170816

$$\text{kJ} := 1000 \cdot \text{J}$$

Uppgift 1 - Braytoncykel

Givna data: $P_B := 1000 \cdot \text{kPa}$ $T_C := (1100 + 273.15) \cdot \text{K}$

$$T_A := (20 + 273.15) \cdot \text{K} \quad P_A := 95 \cdot \text{kPa} \quad P_D := 105 \cdot \text{kPa}$$

$$\Delta P_{BC} := 15 \cdot \text{kPa} \quad \eta_{\text{kompressor}} := 0.8 \quad \eta_{\text{turb}} := 0.85$$

$$C_p := 1004 \cdot \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad \kappa := 1.4 \quad M_{\text{olw}} := 29 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$$

Från A till B har vi adiabatiskt förlopp. Vid isentrop förlopp skulle

$$R_{\text{gas}} := 8.3143 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$T_{\text{Bis}} := T_A \cdot \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{R_{\text{gas}}}{C_p \cdot M_{\text{olw}}}} = 574.128 \text{ K}$$

Verkligt TB fås mha isentropverkningsgraden

$$T_B := T_A + \frac{T_{\text{Bis}} - T_A}{\eta_{\text{kompressor}}} = 644.373 \text{ K} \quad W_{\text{kompressor}} := C_p \cdot (T_B - T_A) = 352.628 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Från B till C har vi ett nästan isobart förlopp. Vi känner tryckändringen.

$$P_C := P_B - \Delta P_{BC} = 985 \cdot \text{kPa}$$

Från C till D har vi en adiabatisk expansion. Vid isentrop förlopp så skulle

$$T_{\text{Dis}} := T_C \cdot \left(\frac{P_D}{P_C} \right)^{\frac{R_{\text{gas}}}{C_p \cdot M_{\text{olw}}}} = 724.578 \text{ K}$$

$$T_D := T_C - (T_C - T_{\text{Dis}}) \cdot \eta_{\text{turb}} = 821.864 \text{ K} \quad W_{\text{turb}} := C_p \cdot (T_D - T_C) = -553.491 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Cykelns nettoarbete $W_{\text{net}} := W_{\text{turb}} + W_{\text{kompressor}} = -200.863 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$

Tillförd energi: $Q_H := C_p \cdot (T_C - T_B) = 731.692 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$

$$\eta_{\theta} := \frac{-W_{\text{net}}}{Q_H} = 0.275$$

Svar: Den termiska verkningsgraden blir 27,5 %

Uppgift 2 - Entalpi- och entropibalans

Sökt är maximalt möjligt COP för ett system med två tillflöden och två utflöden.

Givna data (låt H beteckna den varmare strömmen, ström 1 och C den kallare, ström 2)

$$T_{\text{Hin}} := 330 \cdot \text{K} \quad T_{\text{Hut}} := 350 \cdot \text{K}$$

$$n_{\text{Hin}} := 10 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{s}} \quad C_{\text{pH}} := 29.2 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$T_{\text{Cin}} := 290 \cdot \text{K} \quad T_{\text{Cut}} := 270 \cdot \text{K}$$

$$C_{\text{pC}} := 29.1 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

En entalpi-balans ger

$$0 = n_{\text{Hin}} \cdot C_{\text{pH}} \cdot (T_{\text{Hin}} - T_{\text{Hut}}) + n_{\text{Cin}} \cdot C_{\text{pC}} \cdot (T_{\text{Cin}} - T_{\text{Cut}}) + W_{\text{min}}$$

En entropi-balans för ett förlustfritt system

$$0 = n_{\text{Hin}} (S_{\text{Hin}} - S_{\text{Hut}}) + n_{\text{Cin}} (S_{\text{Cin}} - S_{\text{Cut}})$$

$$\Delta S_{\text{H}} := C_{\text{pH}} \cdot \ln\left(\frac{T_{\text{Hut}}}{T_{\text{Hin}}}\right) = 1.718 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\Delta S_{\text{C}} := C_{\text{pC}} \cdot \ln\left(\frac{T_{\text{Cut}}}{T_{\text{Cin}}}\right) = -2.079 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$n_{\text{Cin}} := n_{\text{Hin}} \cdot \frac{\Delta S_{\text{H}}}{-\Delta S_{\text{C}}} = 8.262 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

$$\dot{Q}_{\text{H}} := -n_{\text{Hin}} \cdot C_{\text{pH}} \cdot (T_{\text{Hut}} - T_{\text{Hin}}) = -5.84 \times 10^3 \text{ W}$$

$$W_{\text{min}} := -n_{\text{Hin}} \cdot (T_{\text{Hin}} - T_{\text{Hut}}) \cdot C_{\text{pH}} - n_{\text{Cin}} \cdot (T_{\text{Cin}} - T_{\text{Cut}}) \cdot C_{\text{pC}} = 1.031 \times 10^3 \text{ W}$$

$$\text{COP}_{\text{Pref}} := \frac{T_{\text{Hin}}}{T_{\text{Hin}} - T_{\text{Cin}}} = 8.25$$

$$\text{COP} := \frac{-\dot{Q}_{\text{H}}}{W_{\text{min}}} = 5.663$$

$$\text{COP} - \text{COP}_{\text{Pref}} = -2.587 \quad \frac{\text{COP}}{\text{COP}_{\text{Pref}}} = 0.686 \quad 1 - \frac{\text{COP}}{\text{COP}_{\text{Pref}}} = 0.314$$

Svar: Max möjligt är 5,7 vilket är 31 % lägre än om vi hade haft konstanta temperaturer

Uppgift 3 - Värmepump

Givna uppgifter för värmekälla och värmesänka är desamma som i förra uppgiften.

Därutöver vet vi att arbetsmediet är R134a

a) Vi har här att få fram lämpliga förångnings och kondensationstryck

$$\Delta T_{\min} := 4 \cdot K$$

I förångaren är situationen enkel, förångningen sker vid en konstant temperatur. Det gör att vi får minsta temperaturskillnaden vid den kalla strömmens (ström Cs) utlopp.

$$T_{\text{evap}} := T_{\text{Cut}} - \Delta T_{\min} = 266 \text{ K} \quad 266 - 273 = -7$$

$$\text{Interpolation i tabell ger} \quad P_{\text{evap}} := \frac{241.97 + 207.42}{2} \cdot \text{kPa} = 224.695 \cdot \text{kPa}$$

I kondensorn är det lite trassligare, för när gasen kommer från kompressorn, så är den överhettad och måste kylas först innan den börjar kondensera. Genom att rita upp temperaturprofilerna i ett diagram med T på y-axeln och entalpi eller andel överförd värme på x-axeln, så ser man att minsta temperaturskillnad uppstår vid daggpunkten. För att få fram gasens temperatur vid denna punkt, så behöver vi få fram hur stor andel av entalpiändringen mellan kompressorutlopp och kondensorutlopp som går åt för gaskylningen. För att få data till den beräkningen så kan man t.ex. börjar med med approximationen att vi inte har någon överhettning, dvs att minsta temperaturskillnaden är vid ström H-s utlopp.

$$T_{\text{kond_approx}} := T_{\text{Hut}} + \Delta T_{\min} = 354 \text{ K} \quad 354 - 273 = 81$$

$$\text{Avläsning i diagram/tabell ger} \quad H_3 := 446 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad H_{\text{satV}} := \frac{428.93 + 428.34}{2} \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$H_{\text{satL}} := \left(\frac{320.22 + 327.91}{2} \right) \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad \text{andelen gaskylning blir då kylandel} := \frac{H_3 - H_{\text{satV}}}{H_3 - H_{\text{satL}}} = 0.142$$

Temperaturskillnaden mellan utlopp och vid motsvarande daggpunkten blir då

$$\Delta T_{\text{gaskyl}} := [(T_{\text{Hin}} - T_{\text{Hut}}) \cdot \text{kylandel}] = -2.848 \text{ K}$$

vilket gör att temperaturen vid daggpunkten är ca 3 K lägre, dvs

$$T_{\text{kond}} := T_{\text{Hut}} + \Delta T_{\min} - 3 \cdot K = 351 \text{ K} \quad P_{\text{Hsat}} := \left[2.5693 - \left(\frac{2.5693 - 2.3564}{4} \right) \right] \cdot \text{MPa} = 2.516 \cdot \text{MPa}$$

b) Vi skall nu få fram COP för en standardcykel med i a) framtagna trycknivåer.

Ur tabeller har vi med interpolation ($T_{\text{evap}}=266 \text{ K}$ och $T_{\text{kond}}=351 \text{ K}$)

$$H_2 := \left(\frac{393.17 + 395.56}{2} \right) \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 394.365 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$H4 := \left[320.22 - \frac{(320.22 - 312.86)}{4} \right] \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 318.38 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Avläst i diagram för S=S2 och P=P4 $H3 := 445 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$

$$\text{COPVP} := \frac{H3 - H4}{H3 - H2} = 2.501$$

Svar: Med en standardcykel kan vi komma upp i ett COP på 2,5

Med alternativa tryck så har vi

$$T_{\text{kond_alt}} := 340 \cdot \text{K} \quad T_{\text{evap_alt}} := 264 \cdot \text{K} \quad 264 - 273 = -9$$

Det ger $H2_{\text{alt}} := 393.17 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad H4_{\text{alt}} := 298.88 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$

Diagram $H3_{\text{alt}} := 442 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad \text{COP}_{\text{alt}} := \frac{H3_{\text{alt}} - H4_{\text{alt}}}{H3_{\text{alt}} - H2_{\text{alt}}} = 2.931$

Lösningsförslag till tentamen i Termodynamik 2017-08-16, uppgifterna 4 och 5

4.a) Första huvudsatsen $dU = dQ + dW$, andra huvudsatsen (reversibel process) $dS = dQ/T$ och reversibelt EC-arbete $dW = -PdV$ ger $dU = TdS - PdV$. Dividera med dP vid konstant T :

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

Nu behöver vi en Maxwellrelation. Variabler: $(T, P) \implies G = G(T, P)$:

$$\begin{aligned} dG &= d(H - TS) = dH - TdS - SdT = d(U + PV) - TdS - SdT \\ &= TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT = -SdT + VdP. \end{aligned}$$

Den fundamentala ekvationen för dG ger att:

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

De blandade andraderivatorna:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\right]_T &= \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T, \\ \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right]_P &= \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \end{aligned}$$

Andraderivatorna är lika eftersom dG är en exakt differential, dvs

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

Vi finner att

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

Q.E.D

4.b Isoterm tryckändring (utnyttja att $V = M/\rho$ och α_P får betraktas som konstanter):

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

$$\Delta U = -VT\alpha_P\Delta P \quad (2)$$

$$\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + V\Delta P = (1 - T\alpha_p)\frac{M}{\rho}\Delta P \quad (3)$$

vilket med $\Delta P = 0.7$ MPa ger $\Delta H \approx \mathbf{41.03}$ J mol⁻¹.

Från den fundamentala ekvationen för $dG = -SdT + VdP$ fås

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \quad \text{vilket ger:} \quad (4)$$

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} VdP \approx V\Delta P = \frac{M}{\rho}\Delta P = \mathbf{62.99}$$
 J mol⁻¹. (5)

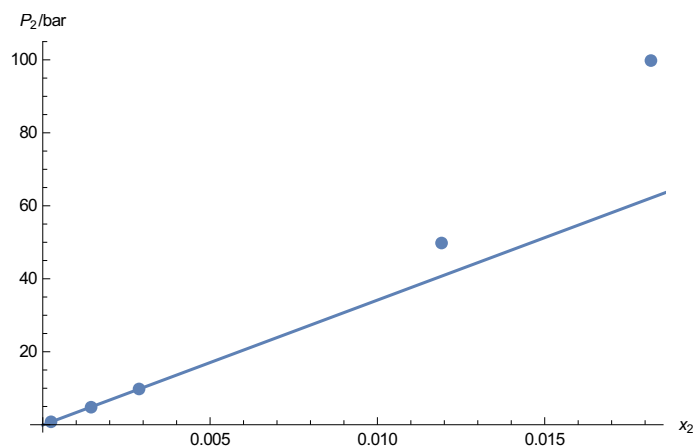
Från definitionerna av G och $A = U - TS$:

$$\Delta G = \Delta(H - TS) = \Delta(U + PV - TS) = \Delta A + V\Delta P. \quad (6)$$

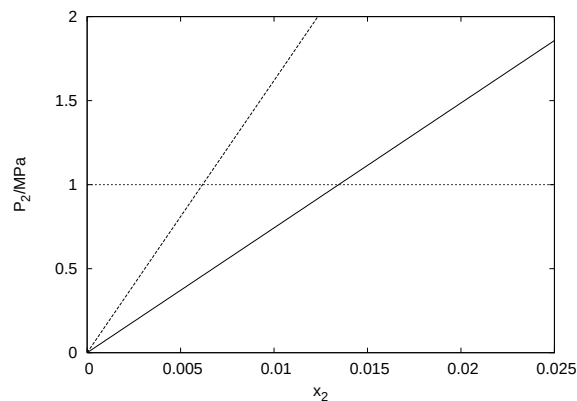
Ekvationerna (5) och (6) visar att $\Delta A = \mathbf{0}$, vilket också framgår av den fundamentala ekvationen för $dA = -SdT - PdV$,

$$\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_T = -P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \approx 0. \quad (7)$$

5.a) Enligt Henrys lag (som gäller allt bättre då $x_2 \rightarrow 0$): $P_2 = h_2x_2$, dvs plotta P_2 mot x_2 för små x_2 . Med tre punkter fås en rät linje ($R^2 = 0.9999$) med lutningen $h_2 = \mathbf{342}$ MPa. Från $a_2 = P_2/h_2 = \gamma_2x_2$ fås aktivitetsfaktorn som $\gamma_2 = 49.8 \cdot 10^5 / (342 \cdot 10^6 \times 0.0119) \approx \mathbf{1.22}$.



5.b) Eftersom h ökar med T (brantare linje) kommer lösligheten (molbråket CO_2 i vätskan) att minska med T , vilket framgår av figuren nedan.



5.c) Från definitionen av Z fås med virialekvationen

$$\frac{V}{V^{\text{ig}}} = \frac{V}{RT/P} = \frac{PV}{RT} = Z = 1 + \frac{BP}{RT} \approx \mathbf{0.832}.$$

Från definitionen av fugacitetskoefficient:

$$\varphi = \exp \left[\frac{1}{RT} \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P} \right) dP \right] = \exp \left(\frac{BP}{RT} \right) \approx \mathbf{0.845}.$$