

## LÖSNINGFÖRSLAG

### TENTAMEN I TERMODYNAMIK för K2 och Kf2 (KVM090)

2009-01-16 kl. 14.00-18.00 i V

1. I den här uppgiften studerar vi en standard kylcykel, som är en del av en luftkonditioneringsanläggning. Luftkonditioneringsanläggningen har ett kylbehov av 10 kW, dvs. tillförd effekt till förångaren i kylcykeln är 10 kW. I sådana här kylmaskiner använder man ofta R134a som arbetsmedium, men i den här uppgiften skall vi undersöka vad det blir för skillnad om vi använder vatten istället (utsläpp av R134a bidrar till växthuseffekten). Antag att

- förångningstemperaturen är 10 °C och att kondenseringstemperaturen är 45,8 °C.
- utloppet från förångaren består av mättad ånga och att utloppet från kondensorn består av mättad vätska
- kompressorns isentropverkningsgrad är 0,7

Beräkna vilket arbete (i kW) som behöver tillföras i kompressorn och hur stort volymsflödet (i m<sup>3</sup>/s) är i inloppet till kompressorn!

Som jämförelse kan nämnas (dessa värden behövs inte för att lösa uppgiften och de kan skilja sig betydligt från de för vatten) att för R134a så är kompressorarbetet ca 2,2 kW och volymsflödet ca 3,5·10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>/s.

(6 p)

*Lösningförslag:*

Låt cykelberäkningen börja efter förångaren (och låt det vara punkt 2). Där vet vi att vi har mättad vattenånga vid 10 °C. Tabell ger  $H_2 = 2519,2$  kJ/kg och  $S_2 = 8,8998$  kJ/(kg K). Kompressorn antas adiabatisk och vi börjar med att söka tillstånd efter förlustfri kompression, dvs. vid isentrop förändring. Vi behöver veta vilket tryck vi skall komprimera till. Vi vet att kondenseringstemperaturen är 45,8 °C, och tabell ger då trycket 10 kPa. Vid detta tryck och med  $S_3 = S_2$  fås (interpolation)  $H_3 = 2877,2$  kJ/kg (Att låta bli att interpolera och istället direkt använda det mycket närliggande värdet för 200 °C är OK om det kommenterats). I utloppet från kondensorn (och inloppet till förångaren eftersom strypningen är isentalp) så är  $H_4 = H_1 = 191,81$  kJ/kg.

Arbetet som tillförs kompressorn kan beräknas som

$$\dot{W}_s = \dot{m}(H_3^{is} - H_2) / \eta$$

Vi saknar massflödet för att kunna beräkna detta uttryck. Det fås ur en balans över kondensorn:

$$\dot{Q}_c = \dot{m}(H_2 - H_1) \Leftrightarrow \dot{m} = \frac{\dot{Q}_c}{H_2 - H_1} = \frac{10 \text{ kW}}{(2519,2 - 191,78) \text{ kJ/kg}} = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}$$

Ur detta fås att det tillförda arbetet (per tidsenhet) blir 2,2 kW. För att få volymsflödet i inloppet till kompressorn behövs densiteten i punkt 2 – ur tabell fås  $\rho = 0,009407$  kg/m<sup>3</sup>.

Det ger  $\dot{V}_2 = \dot{m} / \rho = 0,457$  m<sup>3</sup>/s.

**Svar:** Tillfört arbete blir 2,2 kW och volymsflödet 0,457 m<sup>3</sup>/s.

*Kommentar:* Som synes är kompressorarbetet (och därmed elförbrukningen) lika stort för båda medierna, medan volymsflödet är 130 ggr större för vatten, vilket gör att en volymmässigt mycket större utrustning behövs när vatten i denna tillämpning används som arbetsmedium istället för R134a.

2. I den här uppgiften skall vi studera kompressorberäkning med hjälp av tillståndsekvation. För gasen vi skall komprimera gäller följande tillståndsekvation:

$$\frac{PV}{RT} = Z = 1 + \frac{aP}{RT} + \frac{bP}{R}$$

- a) Visa att för ovanstående tillståndsekvation så kan ändringen i entalpi och entropi mellan två punkter (med givna T och P) beräknas som

$$H_2 - H_1 = C_p^{ig} (T_2 - T_1) + a(P_2 - P_1)$$

$$S_2 - S_1 = C_p^{ig} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) - b(P_2 - P_1)$$

Du får utgå från lämpliga uttryck (numrerade ekvationer) i kursboken (dock inte från ekvationer som är del av exempel), men du måste ange vilka och du måste motivera valet av ekvation (dvs. visa att förutsättningarna för att ekvationen skall vara giltig är uppfyllda). (4 p)

- b) Använd ekvationerna ovan för att beräkna entalpiändringen vid en adiabatisk förlustfri kompression (dvs. då kompressorns isentropverkningsgrad = 1).

Givna data:  $a = -1,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ ,  $b = 3,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{mol K})$ ,  $C_p^{ig} = 87 \text{ J}/(\text{mol K})$ ,

$T_1 = 280 \text{ K}$ ,  $P_1 = 0,4 \text{ MPa}$  och  $P_2 = 1,7 \text{ MPa}$ .

Som alternativ kan du lösa denna deluppgift för idealgas istället, men det ger max 1 p. (2 p)

Lösningförslag:

- a) En beräkning av tillståndsändring med hjälp av tillståndsekvation delas lämpligen upp som (se kapitel 7 i E-L):

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

där M kan vara t.ex H eller S. Den givna tillståndsekvationen kan ses som att Z är en funktion av P och T. Det betyder att formlerna i kapitel 7.6 i E-L är de som är tillämpliga för att kunna beräkna avvikelserna från idealgas vid givna T och P. Beräkningarna med dessa ger:

$$\text{(E-L ekv. 7.31): } \frac{H - H^{ig}}{RT} = - \int_0^P T \frac{\partial Z}{\partial T} \frac{dP}{P} = - \int_0^P T \left( - \frac{aP}{RT^2} \right) \frac{dP}{P} = \int_0^P \frac{a}{RT} dP = \frac{aP}{RT}$$

$$\begin{aligned} \text{(E-L ekv 7.32): } \frac{S - S^{ig}}{R} &= - \int_0^P \left[ (Z - 1) + T \frac{\partial Z}{\partial T} \right] \frac{dP}{P} = - \int_0^P \left[ \left( \frac{aP}{RT} + \frac{bP}{R} \right) + T \left( - \frac{aP}{RT^2} \right) \right] \frac{dP}{P} = \\ &= \int_0^P \left[ - \frac{b}{R} \right] dP = - \frac{bP}{R} \end{aligned}$$

$$\text{(E-L ekv 2.41): } H^{ig} = \int_{T_{\text{Ref}}}^T C_p^{ig} dT + H_R^{ig} \Rightarrow H_2^{ig} - H_1^{ig} = (C_p^{ig} \text{ är konstant}) = C_p^{ig} (T_2 - T_1)$$

$$\text{(E-L ekv 3.23): } S_2^{ig} - S_1^{ig} = C_p^{ig} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

Genom att ställa samman ovanstående ekvationer så erhålls slututtrycken. VSB.

- b) Vid en adiabatisk förlustfri kompression är entropin konstant. Ur givet uttryck för entropiändringen får vi då

$$S_2 - S_1 = C_p^{ig} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) - b(P_2 - P_1) = 0 \Rightarrow$$

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{R}{C_p^{ig}} \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) + \frac{b}{C_p^{ig}} (P_2 - P_1) = 0,189 \Rightarrow$$

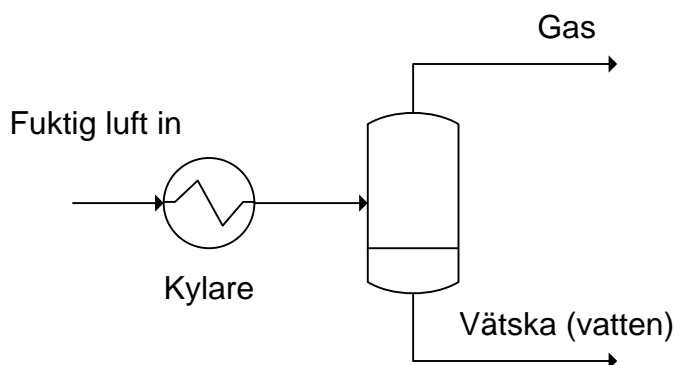
$$T_2 = T_1 \exp(0,189) = 338,3 \text{ K} \Rightarrow$$

$$H_2 - H_1 = C_p^{ig} (T_2 - T_1) + a(P_2 - P_1) = 2,99 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

**Svar:** Entalpiändringen blir 3,0 kJ/mol.

3. Vid beräkning av gas-vätske-jämvikt för blandningar är det ibland möjligt att förenkla dessa genom att antaga att en av faserna enbart består av ett rent ämne. Detta gäller bland annat "fuktig luft" vid normala tryck och temperaturer. "Fuktig luft" gasfas kan beskrivas som en ideal blandning av vattenånga och "torr luft". "Torr luft" kan beskrivas som en ideal gas med molvikten  $M_{\text{luft}} = 29 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$  och  $C_p = 1005 \text{ J/(kg K)}$ . "Fuktig luft" vätskefas är alltså rent vatten. För förhållandena i denna uppgift kan dessutom Raoult's lag anses gälla.

I denna uppgift studerar vi första steget i en avfuktningssystem. I ett rör (inloppet till avfuktningssystemet) strömmar en gasblandning bestående av 10,00 mol "torr luft"/s (0,29 kg/s) och 0,270 mol vattenånga/s (0,00487 kg/s). Trycket är 100 kPa och temperaturen 300 K. Vattenångans entalpi vid dessa förhållanden är 2550,3 kJ/kg.



Gasblandningen passerar en värmeväxlare och kyls (vid konstant tryck) så mycket att en del av vattenångan börjar kondensera. Efter kylningen delas flödet upp i en vätskeström och en gasström. Vi vill uppnå att vätskeströmmen (rent vatten) är 0,031 mol/s. Antag att vi har gas/vätske-jämvikt efter kylningen! Till vilken temperatur behöver vi kyla och vilken effekt (kW) behöver kylaren ha?

(6 p)

*Lösningsförslag:*

"Allting" är känt i inloppet, och i vätskeutloppet (index L) känner vi allt utom temperaturen. Den temperaturen är densamma som i gasutloppet (index G), eftersom jämvikt råder i separationskärlet. Vad vet vi då om "G"? Flödet av torr luft måste vara detsamma som i inloppet, eftersom inget har gått någon annan väg. Vattenflödet (vattenånga) är det som inte gått ut i "L", dvs.

$$F_1^G = (0,27 - 0,031) \text{ mol/s} = 0,239 \text{ mol/s} \Rightarrow$$

$$y_1 = \frac{F_1^G}{F_1^G + F_2^G} = \frac{0,239}{10,239} = 0,0234 = \frac{P_1^G}{P} \Rightarrow$$

$$P_1^G = y_1 P = 2,34 \text{ kPa}$$

Vi vet att det råder jämvikt och att Raoult's lag är tillämplig. Det gör att vi kan finna temperaturen genom att i ångtabell finna den temperatur vid vilken vattens (partial)tryck är 2,34 kPa. Det är 20 °C (293,15 K). Entalpin vid denna temperatur är för mättad ånga 2337,4 kJ/kg och för vätska 83,91 kJ/kg.

Eftersom vi har ideal blandning kan vi beräkna kylbehovet med hjälp av följande balans över kylaren + separationskärlet:

$$0 = \dot{Q} + C_p^{luft} (T_{in} - T_G) \dot{m}^{luft} + \dot{m}_{in}^w H_{in}^w - \dot{m}_L^w H_L^w - \dot{m}_G^w H_G^w \Rightarrow$$

$$\dot{Q} / W = -1005 \cdot (300 - 20 - 273,15) \cdot 0,29 - (\dots) \Rightarrow$$

$$\dot{Q} = -2,00 \text{ kW} - 1,43 \text{ kW} = -3,43 \text{ kW}$$

Svar: Vi behöver kyla till 20,0 °C och kylarens effekt behöver vara 3,43 kW.

4. Glycerol (1,2,3-propantriol) har mycket lågt ångtryck. Följande experimentella data kommer från Ross och Heideger [*J. Chem. Eng. Data* **7**, 505 (1962)]:

|                          |        |        |        |        |        |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $T/\text{K}$             | 296.85 | 303.35 | 312.75 | 317.85 | 328.35 |
| $P^*/10^{-3} \text{ Pa}$ | 22.7   | 40.8   | 119    | 239    | 596    |

Temperaturen vid trippelpunkten för glycerol är 291 K och smältentalpin,  $\Delta_{\text{fus}}H$ , vid samma temperatur 18.3 kJ mol<sup>-1</sup> [Gibson och Giauque, *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 93 (1923)].

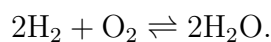
a) Beräkna ångbildningsentalpin,  $\Delta_{\text{vap}}H$ , för glycerol samt ångtrycket över flytande glycerol vid 340 K. (3 p)

b) Beräkna ångtrycket över fast glycerol vid 285 K. (3 p)

Kom ihåg att redogöra för approximationer och antaganden.

Totalt: 6 poäng

5. Betrakta följande gasfasjämvikt:



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

|   |                |                |                  |
|---|----------------|----------------|------------------|
| Molekyl :                                       | H <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O |
| $\Delta_{\text{f}}H^{\circ}/\text{kJ mol}^{-1}$ | 0.00           | 0.00           | -241.82          |
| $S^{\circ}/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$    | 130.68         | 205.14         | 188.83           |
| $C_P^{\circ}/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  | 28.82          | 29.36          | 33.58            |

a) Beräkna, med hjälp av givna data, ett så bra värde som möjligt på jämviktskonstanten för reaktionen vid 1000 K. Redogör för approximationer. (3 p)

b) Via statistisk termodynamik har jämviktskonstanten vid 2000 K beräknats till  $1.342 \cdot 10^7$ . Om partialtrycket av H<sub>2</sub> vid jämvikt är 839.26 Pa hur stort var då partialtrycket av H<sub>2</sub> innan reaktionen (vid 2000 K), om man började med en stökiometrisk blandning av H<sub>2</sub> och O<sub>2</sub> (och ingen H<sub>2</sub>O var närvarande)? (3 p)

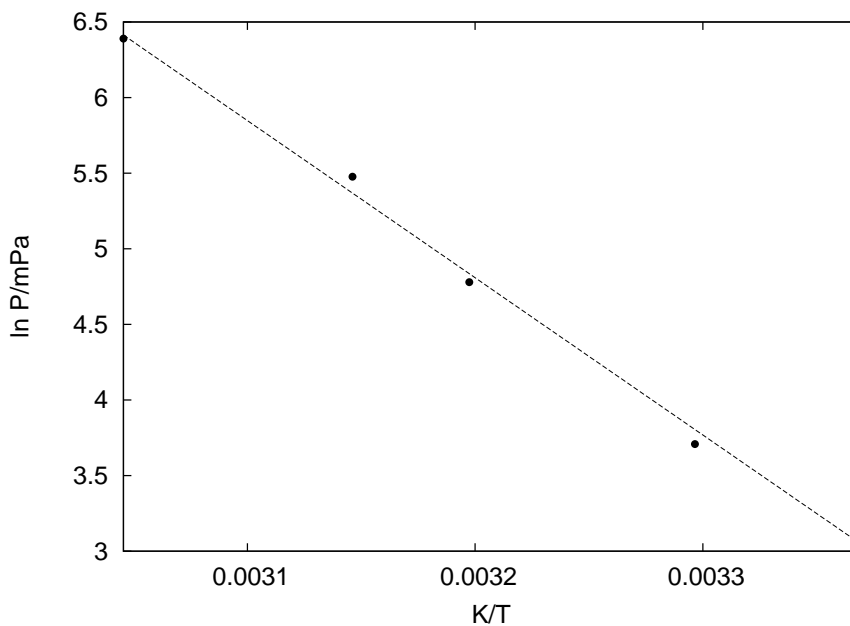
Totalt: 6 poäng

### Kortfattade lösningsförslag till tentamen i Termodynamik 2009-01-16, uppgifterna 4 och 5

4.a) Utgående från Clapeyrons ekvation och med approximationerna  $\Delta V \approx V^V \approx RT/P$  och svagt  $T$ -beroende hos entalpin fås Clausius-Clapeyrons (CC) ekvation (Elliott/Lira s. 260),

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \text{eller} \quad \ln P = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \frac{1}{T} + C.$$

Plotta  $\ln P$  mot  $1/T$ . God anpassning ( $R^2 = 0.996$ ). Lutningen ger  $\Delta_{\text{vap}}H = 86414 \approx \mathbf{86.4} \text{ kJ mol}^{-1}$ . Med trycket i enheten mPa blir konstanten  $C = 38.066$ , vilket ger  $P^* \approx 1805 \text{ mPa}$  (dvs  $\mathbf{1.8} \text{ Pa}$ ) vid 340 K.



4.b) Sublimeringsentalpin ges av  $\Delta_{\text{sub}}H = \Delta_{\text{fus}}H + \Delta_{\text{vap}}H = 104.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Vi kan behandla processen  $S \rightarrow V$  analogt med  $L \rightarrow V$ , dvs med Clausius-Clapeyrons ekvation. Först beräknas trycket över flytande glycerol motsvarande  $T_3 = 291 \text{ K}$ :  $P_3 = 10.497 \text{ mPa}$  (antag att ekvationen gäller även för denna temperatur). Detta tryck råder också över fast glycerol eftersom vi befinner oss vid trippelpunkten. Insättning av  $(T_3, P_3)$  i CC-ekvationen med  $\Delta_{\text{sub}}H$  (antas ha svagt  $T$ -beroende) ger  $C = 45.62994$  (med trycket i mPa). Nu kan ekvationen utnyttjas för beräkning av trycket över fast glycerol vid 285 K. Resultatet är  $\mathbf{4.2} \text{ mPa}$ .

5.a) Beräkna  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  och  $\Delta C_P^\circ$  för reaktionen:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= 2 \times (-241820) - 2 \times 0 - 0 = -483640 \text{ J mol}^{-1} \\ \Delta S^\circ &= 2 \times 188.83 - 2 \times 130.68 - 205.14 = -88.84 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \Delta C_P^\circ &= 2 \times 33.58 - 2 \times 28.82 - 29.36 = -19.84 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Räkna om entalpi- och entropiändringarna (ideal gas, isobar temperaturändring  $T_1 = 298.15 \text{ K} \rightarrow T_2 = 1000 \text{ K}$ ). Antag att  $\Delta C_P$  är  $T$ -oberoende:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ(T_2) &= \Delta H^\circ(T_1) + \Delta C_P^\circ(T_2 - T_1) \approx -497564.704 \text{ J mol}^{-1}, \\ \Delta S^\circ(T_2) &= \Delta S^\circ(T_1) + \Delta C_P^\circ \ln \frac{T_2}{T_1} \approx -112.8495 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Beräkna  $\Delta G^\circ$  för reaktionen vid 1000 K:

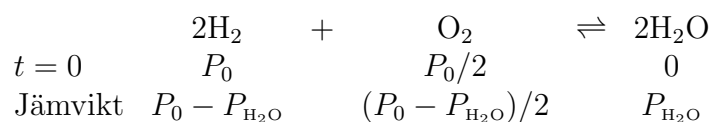
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \approx -384715.158 \text{ J mol}^{-1}.$$

Utnyttja nu  $\Delta G^\circ = -RT \ln K \implies K \approx \mathbf{1.2 \cdot 10^{20}}$ .

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

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i} \approx \prod_i \left( \frac{P_i}{P^\circ} \right)^{\nu_i} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 P^\circ}{P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{O}_2}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 P^\circ}{P_{\text{H}_2}^3 / 2},$$

där vi i sista ledet utnyttjat att vi har en stökiometrisk blandning, dvs  $P_{\text{O}_2} = P_{\text{H}_2}/2$ . Sätt in givna data och beräkna trycket av vattenånga:  $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 199161.80 \text{ Pa}$ . Partialtrycken vid  $t = 0$  och jämvikt:



Dvs ekvationen  $P_0 - 199161.80 = 839.26$  ger  $P_0 = \mathbf{2.000}$  bar.