

## TENTAMEN I TERMODYNAMIK för K2, Kf2 och TM2 (KVM091 och KVM090) 2012-10-23 kl. 08.30 - 12.30

Hjälpmedel: Kursböckerna "Elliott-Lira: Introductory Chemical Engineering Thermodynamics" inklusive utdelat "Komplettering av föreläsningmaterial" (13 sidor) och "P. Atkins, L. Jones: Chemical Principles", "Tabeller och diagram i Energi- och kemiteknik" eller "Data och Diagram", "Physics Handbook", "BETA  $\beta$ " 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 2012-10-24 på Värmeteknik och maskinläras anslagstavla.

**Tentamen kommer att rättas anonymt.** Resultat meddelas via LADOK senast 2012-11-12

Granskning får ske 2012-11-13 kl. 12.00 - 12.30 och 2012-11-20, 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)

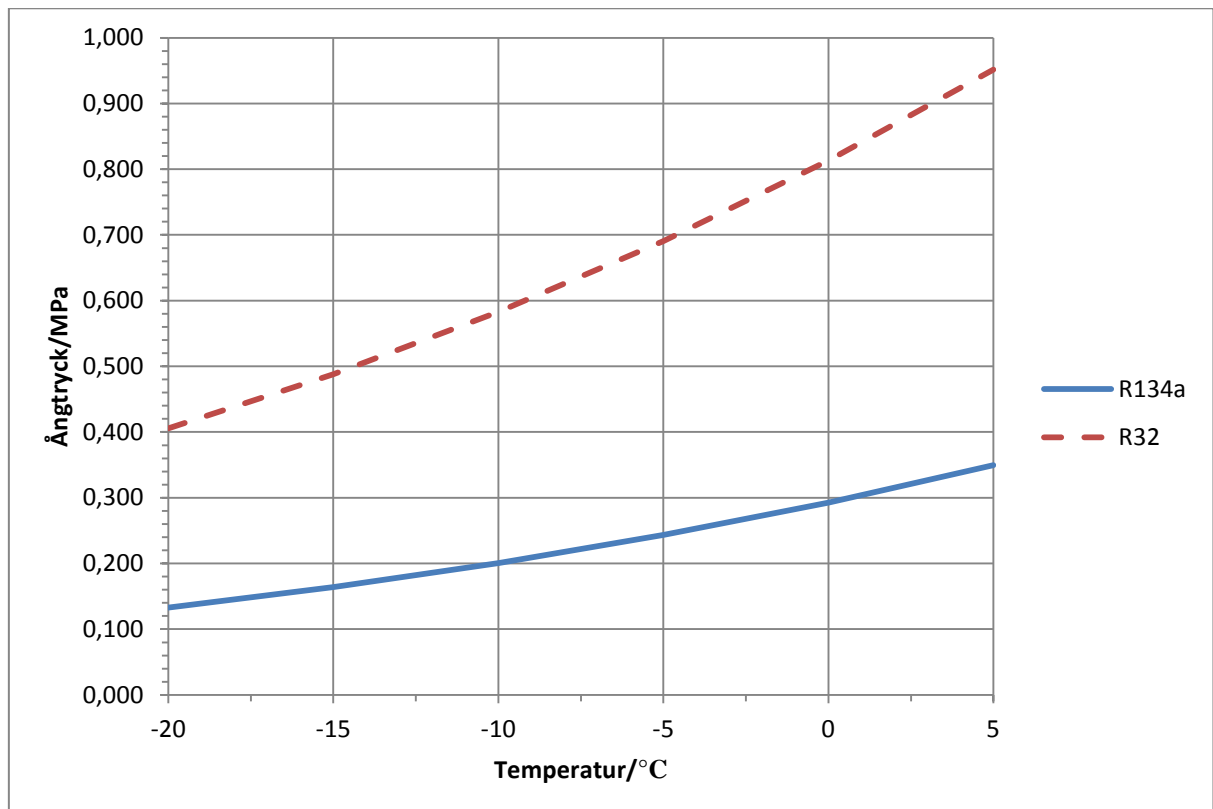
- 
1. För en ångkraft- (Rankine) cykel gäller att trycket vid turbininloppet är 5,0 MPa och temperaturen är 400 °C, samt att trycket i turbinutloppet och i kondensorn är 10 kPa. Turbinens isentropverkningsgrad är 85 %.
    - a) Om pumparbetet anses försumbart, vad är cykelns termiska verkningsgrad?
    - b) Vilket massflöde av ånga behövs för att turbinen skall kunna leverera 20,0 MW?(6 p)
  2. En vanlig bensindriven bilmotor kan beskrivas som en Otto-cykel. Delstegen i Ottocykeln är
    - 1  $\rightarrow$  2 Isentrop kompression
    - 2  $\rightarrow$  3 Isokor värmning
    - 3  $\rightarrow$  4 Isentrop expansion
    - 4  $\rightarrow$  1 Isokor kylning

Antag att kompressionsförhållandet (kvoten mellan största och minsta volym i cykeln) är 10, att insugstemperaturen ( $T_1$ ) är 290 K, att trycket  $P_1$  är 0,085 MPa och att det högsta trycket som uppnås i cykeln är 6,0 MPa. Mängden i kolven får anses vara konstant och idealgas (med  $C_p/C_v = 1,35$  och  $C_v = 23,8 \text{ J}/(\text{mol K})$ ). Beräkna övriga temperaturer ( $T_2$ ,  $T_3$  och  $T_4$ ) i cykeln?

(6 p)

3. En gasblandning består av 60 mol-% 1,1,1,2-tetrafluoroetan (R134a) och 40 % trifluorometan (R32). Antag att blandningen kan anses vara ideal och att förutsättningarna för Raoult's lag kan anses som uppfyllda. Ångtryckskurvor för R134a och R32 finns nedan. Från början är trycket 0,1 MPa och temperaturen är 0 °C.
- Om vi höjer trycket isotermt, vid vilket tryck börjar blandningen kondensera och vilken sammansättning har den första droppen? (2 p)
  - Om vi därefter kyler blandningen isobart, till vilken temperatur måste vi minst kyla för att hela blandningen skall övergå i vätskefas? (Om du inte löst deluppgift a, så får du anta att trycket är 0,3 MPa.) Eftersom data hämtas från diagram, så accepteras en felmarginal på  $\pm 1 \text{ °C}$ . (2 p)
  - Antag att flödet av gasen är 2 mol/s. Hur stor behöver då kyleffekten vara för det isobara steget i b)? Förångningsentalpin (vid 0 °C) är för R134a 20,3 kJ/mol och för R32 16,4 kJ/mol.  $C_p$  i vätskefas för aktuella tryck/temperaturer är för R134a 0,136 kJ/(mol K) och för R32 0,091 kJ/(mol K). (Om du inte löst deluppgift b, så får du anta att blandningen övergått i vätskefas vid -15 C) (2 p)

(Totalt 6 p)



4. a) Den inre energins isentropa volymberoende gas för ett slutet system av  $(\partial U/\partial V)_S = -P$ . Härled detta samband *utgående från huvudsatser, definitioner och generella räkneregler för partiella derivator* samt beräkna  $\Delta U$  då en mol ideal gas med  $C_V = 5R/2$  expanderar isentropiskt från starttillståndet  $0.010 \text{ m}^3$  och  $298.15 \text{ K}$  till slutvolymen  $0.020 \text{ m}^3$ . (3 p)

b) För en isoterm process i ett slutet system gäller

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

Visa, utgående från denna ekvation, att för en gas som beskrivs av en trunckerad virialekvation  $PV = RT + BP$  (där  $B$  endast beror av  $T$ ) gäller

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = F(T)P^2,$$

där  $F(T)$  är en temperaturberoende funktion. Funktionen  $F$  skall anges. I denna deluppgift behöver du inte gå tillbaka till huvudsatser och definitioner, men stegen i härledningen skall motiveras. (3 p)

Totalt: 6 poäng

5. Betrakta gasfasjämvikten



Termodynamiska data (vid  $298.15 \text{ K}$ ) för reaktanter och produkter:

	NOCl	NO	Cl <sub>2</sub>
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	51.7	91.3	0.0
$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	261.7	210.8	223.1
$C_P^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	44.7	29.9	33.9

a) Använd givna data för att göra en så god uppskattning som möjligt av jämviktskonstanten vid  $500 \text{ K}$ . (3 p)

b) Vid  $375 \text{ K}$  är jämviktskonstanten  $0.004517$ . Vid ett experiment införs  $0.0500 \text{ mol NOCl(g)}$  i ett reaktionskärl med volymen  $1.00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ . Kärlet värms till  $375 \text{ K}$ . Beräkna partialtrycket av  $\text{NO(g)}$  vid jämvikt och reaktionsomsättningen,  $\xi = [n_i - n_i(0)]/\nu_i$ . Gaserna får betraktas som ideala.

**Tips:** Utnyttja att jämvikten är starkt förskjuten åt vänster. (3 p)

Totalt: 6 poäng

## Lösningförslag Termodynamik 12-10-23

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

### Uppgift 1 - Ångkraftcykel - numrering enligt E/L

Givet:  $P_3 = 5 \text{ MPa}$ ,  $T_3 = 400 \text{ C}$ ,  $P_4 = P_5 = 10 \text{ kPa}$   $\eta_{\text{turbin}} := 0.85$

Levererad\_effekt\_turbin := 20 MW

Punkt 3: H och S fås ur tabell

$$H_3 := 3196.7 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad S_3 := 6.6483 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Punkt 4:

Vi behöver entropi för mättad vätska och mättad ånga vid samma tryck som punkt 4.

$$S_{4V} := 8.1488 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad S_{4L} := 0.6492 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Med hjälp av detta och att det ideala förloppet är isentropiskt kan vi beräkna ångfraktionen efter ideal (isentropisk) expansion

$$q_{\text{is}} := \frac{S_3 - S_{4L}}{S_{4V} - S_{4L}} \quad q_{\text{is}} = 0.8$$

När vi vet ångfraktionen kan vi även beräkna entalpin i punkt "4is"

$$H_{4L} := 191.81 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad H_{4V} := 2583.9 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad H_{4\text{is}} := (1 - q_{\text{is}}) \cdot H_{4L} + q_{\text{is}} \cdot H_{4V} = 2.105 \times 10^3 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Entropi efter "verklig" expansion fås ur definition av isentropverkningsgrad:

$$H_4 := H_3 - (H_3 - H_{4\text{is}}) \cdot \eta_{\text{turbin}} = 2.269 \times 10^3 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Givet är att pumpenergin anses försumbar. Det ger  $H_6 := H_4$

a) Sökt är den termiska verkningsgraden, dvs lev arbete/tillfört värme

$$\eta_{\theta} := \frac{H_3 - H_4}{H_3 - H_6} = 0.309$$

b) Sökt är massflöde för att uppnå önskad lev. effekt

$$m_{\text{prick}} := \frac{\text{Levererad_effekt_turbin}}{H_3 - H_4} = 21.559 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

**Svar: Cykelns termiska verkningsgrad är 30,9 % och ett ångflöde på 21,5 kg/s behövs för att turbinen skall kunna leverera önskad effekt.**

## Uppgift 2 - Otto-cykeln

Givet: Volymkompressionsförhållandet  $\varepsilon = V1/V2$   $\varepsilon := 10$

Efter insug  $T1 := 290 \cdot \text{K}$   $P1 := 0.085 \cdot \text{MPa}$

Högsta tryck 6 MPa. Högsta trycket har vi efter den isokora värmningen, alltså

$$P3 := 6 \cdot \text{MPa}$$

Arbetsmediets egenskaper ( $\kappa = C_p/C_v$ ):  $\kappa := 1.35$   $C_v := 23.8 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

Steg 1-2 Isentrop kompression - utgå från E/L 3.23/4.29

$$T2 := T1 \cdot \varepsilon^{\kappa-1} \quad T2 = 649.229 \text{ K} \quad P2 := P1 \cdot \varepsilon^{\kappa} \quad P2 = 1.903 \cdot \text{MPa}$$

Steg 2-3 Isokor värmning - utgå från idealgaslagen

$$T3 := \frac{P3}{P2} \cdot T2 = 2.047 \times 10^3 \text{ K}$$

Steg 3-4 Isentrop expansion - se steg 1-2

$$T4 := T3 \cdot \varepsilon^{1-\kappa} = 914.388 \text{ K}$$

**Svar: Temperaturerna är 649 K, 2047 K och 914 K.**

## Uppgift 3 - ideal blandning

Låt ämne 1 vara R134a och ämne 2 R32. Givet är att Raoults lag är giltig och

Sammansättning  $z$   $z_1 := 0.6$   $z_2 := 0.4$

a) Sökt är P för given temp och gasfas-sammansättning, dvs en daggpunktsberäkning

$$y := z = \begin{pmatrix} 0.6 \\ 0.4 \end{pmatrix}$$

Ur diagram:  $P_{\text{sat}0_1} := 0.29 \cdot \text{MPa}$   $P_{\text{sat}0_2} := 0.81 \cdot \text{MPa}$

Raoults lag (summera x) ger

$$P0 := \frac{1}{\sum_{i=1}^2 \frac{y_i}{P_{\text{sat}0_i}}} = 0.39 \cdot \text{MPa} \quad \text{E/L 9.56/10.11}$$

$$x := \frac{\overrightarrow{P0 \cdot y}}{P_{\text{sat}0}} = \begin{pmatrix} 0.807 \\ 0.193 \end{pmatrix}$$

- b) Givet är P (=P0) och att allt skall kondensera, dvs x=z. Vi behöver göra en bubbelpunktsberäkning.

x := z      Gissa t.ex. att t=-10 C

Ur diagram      Psat<sub>1</sub> := 0.20·MPa      Psat<sub>2</sub> := 0.58·MPa

$$y := \frac{\overrightarrow{x \cdot Psat}}{P_0} = \begin{pmatrix} 0.308 \\ 0.595 \end{pmatrix} \quad \sum_{i=1}^2 y_i = 0.902 \quad \text{E/L 9.55/10.13}$$

Summa y blir mindre än 1, alltså har vi gissat för låg temp. Nytt försök temp -5 C

Ur diagram      Psat<sub>1</sub> := 0.24·MPa      Psat<sub>2</sub> := 0.69·MPa

$$y := \frac{\overrightarrow{x \cdot Psat}}{P_0} = \begin{pmatrix} 0.369 \\ 0.707 \end{pmatrix} \quad \sum_{i=1}^2 y_i = 1.076$$

För högt; men vi är något närmare än förra försöket, ny gissning -7 C

Ur diagram      Psat<sub>1</sub> := 0.23·MPa      Psat<sub>2</sub> := 0.65·MPa

$$y := \frac{\overrightarrow{x \cdot Psat}}{P_0} = \begin{pmatrix} 0.354 \\ 0.666 \end{pmatrix} \quad \sum_{i=1}^2 y_i = 1.02$$

Stämmer någorlunda, vi nöjer oss med detta, troligtvis inte mer än en grad "fel".

Beräkning med alternativt P0 (för de som ej klarat del a)

P0\_alt := 0.3·MPa

Ur diagram -15      Psat<sub>1</sub> := 0.17·MPa      Psat<sub>2</sub> := 0.49·MPa

$$y := \frac{\overrightarrow{x \cdot Psat}}{P_{0\_alt}} = \begin{pmatrix} 0.34 \\ 0.653 \end{pmatrix} \quad \sum_{i=1}^2 y_i = 0.993$$

- c) Sökt är kyleffekten från daggpunkt till bubbelpunkt.  
Eftersom blandningen är ideal, så kan vi räkna på "vart ämne för sig", dvs. blandningsentalpin är noll.

Givet är

$$\Delta H_{vap_1} := 20.3 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \Delta H_{vap_2} := 16.4 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad C_{pL_1} := 0.136 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\text{Molflöde} := 2 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{s}} \quad C_{pL_2} := 0.091 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Från b) har vi att       $\Delta T := 7 \cdot \text{K}$

Eftersom entalpi är en tillståndsekvation, så är vi fria att välja beräkningsväg. Den enklaste med givna uppgifter är att gå över från gasfas till vätskefas vid 0 C och sedan gå i vätskefas till sluttemperaturen.

$$\Delta H_{\text{kond\_mix}} := \sum_{i=1}^2 \left[ z_i \cdot (\Delta H_{\text{vap}_i} + C_{pL_i} \cdot \Delta T) \right] = 19.566 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{Kyleffekt} := \text{Molflöde} \cdot \Delta H_{\text{kond\_mix}} = 39.132 \cdot \text{kW}$$

- Svar:**
- a) Trycket för att få daggpunkt vid 0 C behöver vara 0,39 MPa och molandelen R134a i gasfasen är då 80,7 %**
  - b) Temperturen behöver sänkas till ca -7 C för att allt skall kondensera**
  - c) Kylbehovet för kondensation av 2 mol/s är ca 39 kW**

## Kortfattade lösningsförslag till tentamen i Termodynamik 2012-10-23, uppgifterna 4 och 5

**4.a)** Första huvudsatsen  $dU = dQ + dW$ , andra huvudsatsen (reversibel process)  $dS = dQ/T$ , reversibelt EC-arbete  $dW = -PdV$  ger sambandet  $dU = TdS - PdV$ . Med konstant entropi ( $dS = 0$ ) fås direkt resultatet  $(\partial U/\partial V)_S = -P$ . Q.E.D.

Den finita ändringen ges av

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV = - \int_{V_1}^{V_2} P dV.$$

Gasen antas vara ideal och processen är isentrop ( $dS = 0$ ), vilket innebär adiabatisk ( $dQ = 0$ ) i det reversibla fallet. För en sådan process gäller i idealgasfallet (Elliott/Lira s. 67/75)

$$T = T_1 \left( \frac{V_1}{V} \right)^{R/C_V},$$

vilket med  $V = V_2$  ger  $T = T_2 \approx 225.955$  K Eftersom  $U = U(T)$  för en idealgas gäller  $dU = C_V dT$ , vilket med konstant  $C_V$  ger

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) \approx \mathbf{-1.50} \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Samma resultat fås om uttrycket för  $T$  insätts i idealgaslagen  $PV = RT$  och det erhållna uttrycket  $P = RT_1 V_1^{R/C_V} V^{-R/C_V - 1}$  sedan integreras över  $V$  enligt ekvationen ovan.

**4.b)** Entropiderivatnan kan ersättas med hjälp av Maxwellrelationen

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V,$$

vilket leder till

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

Enligt virialekvationen har vi ( $B$  är  $T$ -beroende)

$$P = RT(V - B)^{-1},$$

dvs

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = R(V - B)^{-1} - RT(V - B)^{-2}(-dB/dT),$$



vilket insatt i vårt uttryck ger

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= \frac{RT}{V-B} + \frac{RT^2}{(V-B)^2} \frac{dB}{dT} - P \\ &= \frac{1}{R} \left(\frac{RT}{V-B}\right)^2 \frac{dB}{dT} = \frac{P^2}{R} \frac{dB}{dT} = F(T)P^2, \end{aligned}$$

där

$$F(T) = \frac{1}{R} \frac{dB}{dT}.$$

**5.a)** Beräkna  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  och  $\Delta C_P^\circ$  för reaktionen vid 298.15 K:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \sum_i \nu_i \Delta H^\circ(i) = 39600 \text{ J mol}^{-1} \\ \Delta S^\circ &= \sum_i \nu_i S^\circ(i) = 60.65 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \Delta C_P^\circ &= \sum_i \nu_i C_P^\circ(i) = 2.15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Den obetydliga värdet på  $\Delta C_P^\circ$  gör att  $\Delta H^\circ$  och  $\Delta S^\circ$  kan betraktas som konstanta, vilket skall påpekas om det utnyttjas. Alternativt beräknas nya värden (isobar temperaturändring, antag konstant  $\Delta C_P^\circ$ ):  $T_1 = 298.15 \text{ K} \rightarrow T_2 = 500.00 \text{ K}$ ,

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ(T_2) &= \Delta H^\circ(T_1) + \Delta C_P^\circ(T_2 - T_1) = 40034 \text{ J mol}^{-1}, \\ \Delta S^\circ(T_2) &= \Delta S^\circ(T_1) + \Delta C_P^\circ \ln \frac{T_2}{T_1} = 61.7616 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Beräkna  $\Delta G^\circ$  för reaktionen vid 500 K:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 9153.19 \text{ J mol}^{-1}.$$

Utnyttja nu  $\Delta G^\circ = -RT \ln K \implies K = \mathbf{0.11}$ .

**5.b)** Partialtrycken initialt och vid jämvikt:

$$\begin{array}{cccc} & \text{NOCl} & \rightleftharpoons & \text{NO} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 \\ t = 0 & P_0 & & 0 \quad 0 \\ \text{Jämvikt} & P_0 - 2P & & 2P \quad P \end{array}$$

Vi antar idealgasblandning, dvs  $a_i \approx P_i/P^\circ$ :

$$K = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^\circ}\right)^{\nu_i} = \frac{P_{\text{NO}} P_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{P_{\text{NOCl}} (P^\circ)^{1/2}} = \frac{2P(P)^{1/2}}{(P_0 - 2P)(P^\circ)^{1/2}}.$$

Vi samlar konstanterna i en faktor,  $C \approx 0.0022585 \text{ bar}^{1/2}$ :

$$C = \frac{K\sqrt{P^\ominus}}{2} = \frac{P^{3/2}}{P_0 - 2P}.$$

Initialtrycket ges av idealgaslagen:  $P_0 = nRT/V \approx 1.55896 \text{ bar}$ . Nu kan man utnyttja att reaktionsomsättningen är liten, vilket innebär att  $P_0 - 2P \approx P_0$ :

$$P_0 C \approx P^{3/2},$$

vilket ger  $P \approx 0.02314 \text{ bar}$ . Resultatet kan förbättras genom iteration:

$$P = [C(P_0 - 2P)]^{2/3}.$$

Med startvärdet ovan finner man:

$i$	$P_i/\text{bar}$
0	0.023144
1	0.022684
2	0.022693
3	0.022693

Partialtrycket av NO är alltså  $2P \approx \mathbf{0.0454}$  bar. Reaktionsomsättningen (beräknad via NO) ges av

$$\xi = \frac{n_{\text{NO}} - 0}{1} = \frac{P_{\text{NO}}V}{RT} \approx \mathbf{0.00146} \text{ mol}.$$