

## TENTAMEN I TERMODYNAMIK för K2 och Kf2 (KVM090) 2006-01-14 kl. 14.00-18.00 i V-huset

Hjälpmedel: 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  $\beta$ " samt valfri kalkylator med tömt minne. För "Teknisk Termodynamikstudenter" tillåts även "Ekroth-Granryd – Tillämpad termodynamik"

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.

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.

Lösningar finns anslagna 2006-01-16 på Värmeteknik och maskinläras anslagstavla.

Betygslista anslås senast 2006-01-31 på anslagstavlan för tentamensresultat, Kemihuset plan 4.

Granskning får ske 2006-02-01, kl. 12.45-13.15 i Värmeteknik och maskinläras bibliotek.

1. BMW planerar komplettera motorn i en av sina bilar med en ångkraftcykel (Rankine-cykel) för att minska bensinförbrukningen. Som värmekälla används motorns avgaser. Det arbete som kan utvinnas i turbinen används för att driva bilen. Hur stort arbete kan från ångkraftcykeln tillföras bilens drivaxel under följande förutsättningar?

Tillförd effekt från avgaser	30 kW
Förångningstryck	4 MPa
Kondenseringstryck	0,4 MPa
Temperatur före turbin	400 °C
Turbinens isentropverkningsgrad	0,8

Utflödet från kondensorn får anses vara mättad vätska och pumparbetet får försummas.

(6 p)

2. En relaterad fråga till den i uppgift 1 är hur stor andel av från bränslet tillförd värme som maximalt går att utvinna från avgaserna i en bilmotor. Antag att bilmotorn kan beskrivas som en Otto-cykel. Delstegen i Ottocykeln är

1 → 2	Isentrop kompression
2 → 3	Isokor värmning
3 → 4	Isentrop expansion
4 → 1	Isokor kylning

Antag vidare att kompressionsförhållandet (kvoten mellan största och minsta volym i cykeln) är 10, insugstemperaturen ( $T_1$ ) 300 K, trycket  $P_1$  är 0,1 MPa och att det högsta trycket som uppnås i cykeln är 8 MPa. Mängden i kolven får anses vara konstant och idealgas (med  $C_p/C_V = 1,35$  och  $C_V = 23,8 \text{ J}/(\text{mol K})$ ).

- Vad blir förhållandet mellan cykelns kylbehov och dess tillförda värme,  $-Q_{41}/Q_{23}$  ( $=-Q_C/Q_H$ )?
- Vad blir temperaturen efter expansionssteget,  $T_4$ ?

(6 p)

- För att få ut ännu mer av avgasvärmets än vad ångkraftcykeln kan ge (se ovan) tänker man sig att komplettera med ytterligare en Rankine-cykel, där etanol användes i stället för vatten. I den här uppgiften skall vi koncentrera oss på ett delsteg, expansionen i turbinen och hur en sådan beräkning kan göras med hjälp av en enkel tillståndsekvation.

Antag att etanol kan beskrivas med Virialekvationen

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}$$

där  $B$  för enkelhets skull i denna uppgift får anses konstant (den är i realiteten temperaturberoende). Antag vidare att för etanol som idealgas gäller

$$C_p^{ig} = a + bT$$

- Visa, utgående från tillämpliga samband i kursboken (ange vilka) att under dessa förutsättningar kan ändringen i entropi och entalpi när man går från temperaturen  $T_1$  och trycket  $P_1$  till temperaturen  $T_2$  och trycket  $P_2$  uttryckas som

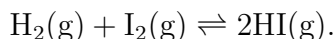
$$\Delta S = a \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + b(T_2 - T_1) - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$\Delta H = B(P_2 - P_1) + a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2)$$

- Beräkna entalpiändringen (i J/mol) vid reversibel adiabatisk expansion från  $P_1 = 700 \text{ kPa}$  och  $T_1 = 470 \text{ K}$  till  $T_2 = 320 \text{ K}$ . För etanol gäller i aktuellt område att  $a = 22,2 \text{ J}/(\text{mol K})$ ,  $b = 0,145 \text{ J}/(\text{mol K}^2)$  och  $B = 0,001 \text{ J}/(\text{mol Pa})$ .

(6 p)

4. a) Betrakta reaktionen mellan vätgas och jodånga:



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

Molekyl :	H <sub>2</sub> (g)	I <sub>2</sub> (g)	HI(g)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	0.00	62.42	26.36
$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	130.68	260.69	206.59
$C_P^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	28.84	36.87	29.18

Använd givna data för att beräkna  $\Delta H^\circ$  och  $\Delta S^\circ$  för reaktionen vid 700 K samt jämviktskonstanten vid samma temperatur. Du får anta att  $\Delta C_P^\circ$  för reaktionen är temperaturoberoende. (4 p)

b) Vid ett visst experiment vid 500 K infördes 0.1 mol HI(g) i ett evakuerat kärl med volymen 1.0 dm<sup>3</sup>. Beräkna molbråken av H<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> och HI samt reaktionsomsättningen,  $\xi$ , vid jämvikt. Jämviktskonstanten vid denna temperatur är 129. (2 p)

Totalt: 6 poäng

5. a) Visa att molbråket i ångasen för en binär blandning där båda komponenterna följer Raoult's lag ges av ( $P_i^*$  anger mättningsstryck) (2 p)

$$y_2 = \frac{x_2 P_2^*}{P_1^* + x_2(P_2^* - P_1^*)}.$$

b) Vid 39.9°C bildar en blandning av etanol ( $x_1 = 0.9006$ ,  $P_1^* = 130.4$  torr) och isooktan ( $P_2^* = 43.9$  torr) en ångfas med  $y_1 = 0.6667$  och totaltrycket  $P = 185.9$  torr. Beräkna aktiviteten och aktivitetsfaktorn för båda komponenterna med Raoult's lag som referens. (2 p)

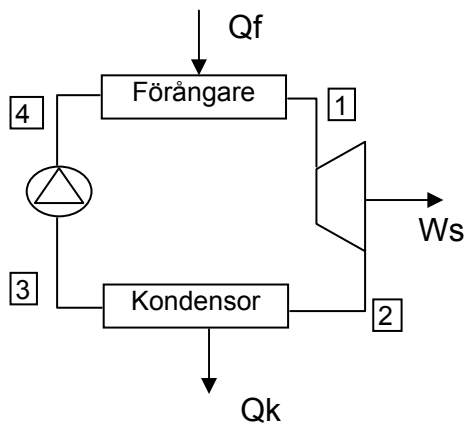
c) Partialtrycket ( $P_2$ ) av Br<sub>2</sub> över en lösning av Br<sub>2</sub> i CCl<sub>4</sub> studerades vid 25°C av Lewis och Storch [*J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 2544 (1917)]:

$x_2$	0.00394	0.00599	0.0102	0.0130	0.0238
$P_2/\text{torr}$	1.52	2.39	4.27	5.43	9.83

Bestäm Henrys konstant,  $h_2$ , samt aktivitetsfaktorn,  $\gamma_2$  vid  $x_2 = 0.0238$  (med Henrys lag som referens) för Br<sub>2</sub> löst i CCl<sub>4</sub> från dessa data. Mättningsstrycket för Br<sub>2</sub> anges i artikeln till 213 torr vid 25°C. (2 p)

Totalt: 6 poäng

## Lösningförslag tal 1.



### Givet

$\underline{Q}_f$	30 kW
P1	4 MPa
T1	400 °C
P2	0,4 MPa
$\eta$ -turb	0,8

### Sökt

Axelarbeta:  $-\underline{W}_s$

EB över turbin:

$$0 = m * (H_1 - H_2) + \underline{W}_s \rightarrow -\underline{W}_s = m * (H_1 - H_2)$$

$(H_1 - H_2)$  fås ifrån turbinberäkning:

$$\eta\text{-turb} = (H_1 - H_2) / (H_1 - H'_2) \rightarrow (H_1 - H_2) = (H_1 - H'_2) * \eta\text{-turb}$$

$$H_1 = 3215 \text{ kJ/kg (ÖH ånga)}$$

$H'_2$  fås ifrån interpolation för vätske-/ångblandning vid 0.4 MPa med  $S_1$

$$H'_2 = q' * (H_2^V - H_2^L) + H_2^L \quad \begin{array}{l} H_2^V = 2738 \text{ kJ/kg} \\ H_2^L = 605 \text{ kJ/kg} \end{array}$$

$$q' = (S'_2 - S_2^L) / (S_2^V - S_2^L)$$

$$S'_2 = S_1 \quad \begin{array}{l} S_1 = 6,771 \text{ kJ/(kg K)} \\ S_2^V = 6,896 \text{ kJ/(kg K)} \\ S_1^V = 1,777 \text{ kJ/(kg K)} \end{array}$$

$$\rightarrow q' = 0,98 \quad \rightarrow H'_2 = 2686,3 \text{ kJ/kg}$$

$m$  fås genom EB över förångare:

$$0 = m * (H_4 - H_1) + \underline{Q}_f \rightarrow m = \underline{Q}_f / (H_1 - H_4)$$

$$H_4 = H_3 = H_2^L \text{ (pumparbete försummas, utflöde ur kondensator är mättat)}$$

$$\rightarrow m = 0,011 \text{ kg/s}$$

$$\rightarrow -\underline{W}_s = 4,86 \text{ kW}$$



2. En relaterad fråga är hur stor andel av från bränslet tillförd värme som maximalt går att utvinna från avgaserna i en bilmotor. Antag att bilmotorn kan beskrivas som en Otto-cykel. Delstegen i Ottocykeln är

- 1 → 2 Isentrop kompression  
 2 → 3 Isokor värmning  
 3 → 4 Isentrop expansion  
 4 → 1 Isokor kylning

Antag vidare att kompressionsförhållandet (kvoten mellan största och minsta volym i cykeln) är 10, insugstemperaturen ( $T_1$ ) 300 K, trycket  $P_1$  är 0,1 MPa och att det högsta trycket som uppnås i cykeln är 8 MPa. Mängden i kolven får anses vara konstant och idealgas (med  $C_p/C_v = 1,35$  och  $C_v = 23,8 \text{ J/(mol K)}$ ).

- a. Vad blir förhållandet mellan cykelns kylbehov och dess tillförda värme,  $-Q_{41}/Q_{23}$  ( $= -Q_C/Q_H$ )?  
 b. Vad blir temperaturen efter expansionssteget,  $T_4$ ?

(6 p)

### Förslag till lösning

- a) Otto-cykeln beskrivs i Elliott & Lira sid. 158-159 och Example 4.8: Idealgas får antas,  $C_v$  är konstant under cykeln.

$$\begin{aligned} Q_H &= C_v(T_3 - T_2) \\ Q_C &= C_v(T_1 - T_4) \\ \rightarrow -Q_C/Q_H &= (T_4 - T_1)/(T_3 - T_2) \end{aligned} \quad (1)$$

Vi har dock endast  $T_1$ ! Men vi kan utgå från verkningsgraden:

$$\eta = (Q_H - |Q_C|)/Q_H = 1 - (-Q_C/Q_H) = 1 + (T_1 - T_4)/(T_3 - T_2) \quad (2)$$

Omformulering och insättning av (2) i (1) ger:

$$-Q_C/Q_H = 1 - \eta$$

För isentrop kompression 1→2 och expansion 3→4 gäller:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R/C_v} \quad \text{och} \quad \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{R/C_v} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{R/C_v} \quad (3)$$

Vi löser ut  $T_1$  och  $T_4$ , sätt in i (2):

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{-R/C_v} \quad (\text{Denna formel finns även i exempel 4.8})$$

$$-Q_C/Q_H = 1 - 1 + (10/1)^{-8,3145/23,8} = \underline{0,447}$$

b)  $T_4$  sökes.

Använd formel ur Exempel 4.8, eller härled ur idealgaslagen:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_3 V_3}{T_3} \rightarrow T_3 = P_3 V_3 \frac{P_1 V_1}{T_1} = 8 \cdot 1 \frac{0,1 \cdot 10}{300} = 2400 \text{ K}$$

$$(3) \text{ ger: } T_4 = T_3 \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{R}{C_v}} = 2400 \left( \frac{1}{10} \right)^{\frac{8,3145}{23,8}} \approx 1072 \text{ K} \approx \underline{800^\circ\text{C}}$$

**Svar:** a)  $-Q_C/Q_H = 0,45$

b)  $T_4 = 800^\circ\text{C}$

## Termodynamik 060114 – tal 3

För att få ut ännu mer av avgasvärmnet än vad ångkraftcykeln kan ge (se ovan) tänker man sig att komplettera med ytterligare en Rankine-cykel, där etanol användes i stället för vatten. I den här uppgiften skall vi koncentrera oss på ett delsteg, expansionen i turbinen och hur en sådan beräkning kan göras med hjälp av en enkel tillståndsekvation.

Antag att etanol kan beskrivas med Virialekvationen

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}$$

där B för enkelhets skull i denna uppgift får anses konstant (den är i realiteten temperaturberoende). Antag vidare att för etanol som idealgas gäller

$$C_p^{ig} = a + bT$$

- a) Visa, utgående från tillämpliga samband i kursboken (ange vilka) att under dessa förutsättningar kan ändringen i entropi och entalpi när man går från temperaturen T1 och trycket P1 till temperaturen T2 och trycket P2 uttryckas som

$$\Delta S = a \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + b(T_2 - T_1) - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$\Delta H = B(P_2 - P_1) + a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2)$$

- b) Beräkna entalpiändringen (i J/mol) vid reversibel adiabatisk expansion från P1 = 700 kPa och T1 = 470 K till T2 = 320 K. För etanol gäller i aktuellt område att a = 22,2 J/(mol K), b = 0,145 J/(mol K<sup>2</sup>) och B = 0,001 J/(mol Pa).

### Förslag till lösning

- a) Låt M beteckna en tillståndsstorhet, i det här fallet H eller S. En beräkning för en realgas mellan två olika tillstånd bestämda av tryck och temperatur kan delas upp i delsteg enligt

$$\Delta M = M(T_2, P_2) - M(T_1, P_1) =$$

$$= M(T_2, P_2) - M^{ig}(T_2, P_2) + M^{ig}(T_2, P_2) - M^{ig}(T_1, P_1) - (M(T_1, P_1) - M^{ig}(T_1, P_1))$$

Vi behöver alltså dels ett uttryck för  $M - M^{ig}$ , dels ett uttryck för ändringen mellan 1 och 2 för idealgas.

För idealgas gäller (E-L ekv 5.35 och 5.38)

$$dS(T, P) = C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

$$dH(T, P) = C_p dT + \left[ V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP$$



För idealgas gäller vidare att

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{P}\right) = \frac{R}{P}$$

vilket insatt tillsammans med det givna uttrycket för  $C_p$  ger

$$dS = \frac{a+bT}{T}dT - \frac{R}{P}dP$$

$$dH = (a+bT)dT + 0$$

Integration av dessa ger

$$\Delta S^{ig} = a \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + b(T_2 - T_1) - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$\Delta H^{ig} = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2)$$

För  $M-M^{ig}$  kan vi, eftersom  $Z=f(T,P)$ , utgå från E-L ekv 7.31-7.32. I båda dessa ingår uttrycket

$$T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P = T \frac{\partial}{\partial T}\left[1 + \frac{BP}{RT}\right] = -T \frac{BP}{RT^2} = -\frac{BP}{RT}$$

Vi får då

$$\frac{H - H^{ig}}{RT} = -\int_0^P T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P} = -\int_0^P \left(-\frac{BP}{RT}\right) \frac{dP}{P} = \frac{1}{RT}BP$$

$$\frac{S - S^{ig}}{R} = -\int_0^P \left[(Z-1) + T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P\right] \frac{dP}{P} = -\int_0^P \left[\frac{BP}{RT} - \frac{BP}{RT}\right]_P \frac{dP}{P} = 0$$

Sammanställning av dessa uttryck ger de efterfrågade uttrycken!

- b) Adiabatisk reversibel expansion innebär att  $\Delta S=0$ . Ur uttrycket för  $\Delta S$  kan vi då få fram det okända  $P_2$ :

$$\Delta S = a \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + b(T_2 - T_1) - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = 0 \Rightarrow$$

$$P_2 = P_1 \exp\left[\frac{a}{R} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + \frac{b}{R}(T_2 - T_1)\right] = 700 \cdot \exp\left[\frac{22,2}{8,3143} \ln\left(\frac{320}{470}\right) + \frac{0,145}{8,3143}(470 - 320)\right] \text{ kPa} = 18 \text{ kPa}$$

Insatt i uttrycket för  $\Delta H$  fås då

$$\Delta H = \left[0,001 \cdot (18 - 700) \cdot 1000 + 22,2 \cdot (320 - 470) + \frac{0,145}{2}(320^2 - 470^2)\right] \frac{\text{J}}{\text{mol}} = -12,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

**Svar:** Entalpin minskar med 12,6 kJ/mol under expansionen.

*Kommentar (krävs ej):* Den beräknade entalpiändringen påverkas inte mer än ungefär 5 % av att vi tar hänsyn till skillnaden mellan idealgas och realgas.

### Kortfattade lösningsförslag till tentamen i Termodynamik 2006-01-14, uppgifterna 4 och 5

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

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \sum_i \nu_i \Delta H^\circ(i) = -9700 \text{ J mol}^{-1} \\ \Delta S^\circ &= \sum_i \nu_i S^\circ(i) = 21.81 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \Delta C_P^\circ &= \sum_i \nu_i C_P^\circ(i) = -7.35 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Räkna om entalpi- och entropiändringarna (isobar temperaturändring  $T_1 = 298.15 \text{ K} \rightarrow T_2 = 700.00 \text{ K}$ ),

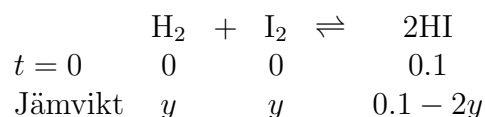
$$\begin{aligned}\Delta H^\circ(T_2) &= \Delta H^\circ(T_1) + \Delta C_P^\circ(T_2 - T_1) = -12653.60 \approx -\mathbf{12.65} \text{ kJ mol}^{-1}, \\ \Delta S^\circ(T_2) &= \Delta S^\circ(T_1) + \Delta C_P^\circ \ln \frac{T_2}{T_1} = 15.53690 \approx \mathbf{15.54} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Beräkna  $\Delta G^\circ$  för reaktionen vid 700 K:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -23529.42 \text{ J mol}^{-1}.$$

Utnyttja nu  $\Delta G^\circ = -RT \ln K \implies K = \mathbf{57.0}$ .

4.b) Ämnesmängderna (mol) vid  $t = 0$  och vid jämvikt:



$$K = \prod_i a_i^{\nu_i} \approx \prod_i \left( \frac{P_i}{P^\circ} \right)^{\nu_i} = \frac{n_{\text{HI}}^2}{n_{\text{H}_2} n_{\text{I}_2}} = \frac{(0.1 - 2y)^2}{y^2},$$

$$y = \frac{0.1}{2 + \sqrt{K}} = \frac{0.1}{2 + \sqrt{129}} \approx 0.007486 \text{ mol},$$

Molbråk  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$ :  $x = 0.007486/0.1 \approx \mathbf{0.075}$ ;

Molbråk  $\text{HI}$ :  $(0.1 - 2 \times 0.007486)/0.1 \approx \mathbf{0.85}$ .

Reaktionsomsättningen ges av:

$$\xi = \frac{n_J - n_J(0)}{\nu_J} = \frac{0 - 0.0075}{-1} = \frac{0.1 - (0.1 - 2 \times 0.0075)}{2} \approx \mathbf{0.0075} \text{ mol}.$$

5.a) Enligt Daltons och Raoult's lagar:

$$P_1 = Py_1 = P(1 - y_2) = P_1^*x_1 = P_1^*(1 - x_2), \quad (1)$$

$$P_2 = Py_2 = P_2^*x_2. \quad (2)$$

Addera (1) och (2):  $P = P_1^* + x_2(P_2^* - P_1^*)$ . Sätt in resultatet i (2):

$$y_2 = \frac{P_2^*x_2}{P_1^* + x_2(P_2^* - P_1^*)}.$$

Q.E.D.

5.b) Aktivitetsfaktor:  $\gamma = a/x$ . Med Raoult's lag som referens:  $a = P/P^*$ ,

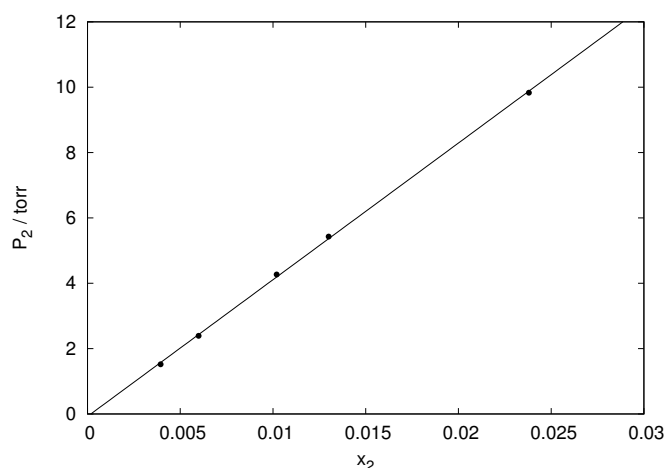
$$a_1 = \frac{P_1}{P_1^*} = \frac{y_1P}{P_1^*} = \frac{0.6667 \times 185.9}{130.4} \approx \mathbf{0.9505},$$

$$a_2 = \frac{P_2}{P_2^*} = \frac{(1 - y_1)P}{P_2^*} = \frac{(1 - 0.6667) \times 185.9}{43.9} \approx \mathbf{1.411}.$$

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{x_1} = \frac{0.9505}{0.9006} \approx \mathbf{1.055},$$

$$\gamma_2 = \frac{a_2}{x_2} = \frac{a_2}{1 - x_1} = \frac{1.4114}{1 - 0.9006} \approx \mathbf{14.20}.$$

5.c) Enligt Henry's lag (som bör gälla allt bättre då  $x_2 \rightarrow 0$ :  $P_2 = h_2x_2$ , dvs plotta  $P_2$  mot  $x_2$  för små  $x_2$ . I detta fall hamnar alla punkterna på en rät linje ( $R^2 = 0.9996$ ) med lutningen  $h_2 = \mathbf{418}$  torr. Eftersom data följer Henry's lag är aktivitetsfaktorn mycket nära 1 ( $\gamma_2 = \mathbf{0.99}$ ).



(Om man anpassar till fyra punkter fås  $R^2 = 0.9998$  och  $h_2 = \mathbf{434}$  vilket ger  $\gamma_2 = 9.83/(434 \times 0.0238) \approx \mathbf{0.95}$ , men då går inte linjen genom origo.)