

**LÖSNINGSFÖRSLAG TILL TENTAMEN I TERMODYNAMIK för K2
och Kf2 (KVM090)****2006-10-23 kl. 08.30-12.30 i V-huset**

Betygslista anslås senast 2006-11-06 på anslagstavlan för tentamensresultat, Kemihuset plan 4.

Granskning får ske 2006-11-08, kl. 12.30-13.15 i Värmeteknik och maskinläras bibliotek.

1. Termodynamik har många användningar, en viktig är att vara grund för riskbedömning. I denna uppgift handlar det om att beräkna hur stort arbete ("sprängkraft") som maximalt tillförs omgivningen då temperatur/tryck i en varmvattenberedare stiger för att det blivit fel på termostat och säkerhetsventil vilket leder till att behållaren spricker ("exploderar") och ånga strömmar ut. Hur många kg av sprängmedlet TNT behövs för att motsvara det arbete som maximalt tillförs omgivningen då en varmvattenberedare med nedanstående data spricker?

Beredarens volym är $0,2 \text{ m}^3$ och den spricker vid ett tryck av $2,0 \text{ MPa}$. Tanken är helt fylld med vatten (i vätskeform) och trycket i tanken är lika med vattnets ångtryck vid rådande temperatur. Efter att behållaren spruckit strömmar ånga ut tills trycket kommit ner till atmosfärstryck, dvs. 100 kPa . När TNT exploderar frigörs 4600 kJ/kg .

Ledning: Maximalt arbete erhålles vid minimala "förluster", dvs då ingen entropi genereras, dvs. du får anta att $\dot{S}_{gen} = 0$. Du får anta att den utströmmande ångan inte blandar sig med omgivande luft, dvs. att du bara har vatten+vattenånga inom din systemgräns. Förloppet får också antas vara så snabbt att inget värme överförs mellan omgivning och system.

(5 p)

Lösningförslag

Utgå från en energibalans för systemet vatten(vätska) + vattenånga:

Noterat att inget värmeutbyte och inget utbyta av massa sker med omgivningen, vilket leder till det enkla uttrycket

$$\frac{d}{dt}(mU) = \dot{W}_{EC} = \frac{d}{dt}W_{EC}$$

Integrera detta uttryck från $t = t_0$ (tidpunkten då tanken spricker) till $t = t_1$ (tidpunkten då sluttrycket uppnåtts). Vid t_0 består systemet av vatten i vätskeform (mättat) och volymen är lika med tankens volym. Notera att massan i systemet är konstant. Det ger

$$\int_{t_0}^{t_1} \frac{dW_{EC}}{dt} dt = W_{EC} = m \int_{t_0}^{t_1} \frac{dU}{dt} dt = m(U_1 - U_0)$$

Vid tiden t_0 är trycket $P_0 = 2 \text{ MPa}$ och systemets volym V_{tank} är $0,2 \text{ m}^3$ och det består av mättad vätska. Ur tabell E.7 får vi då att motsvarande temperatur är $212,38 \text{ }^\circ\text{C}$ och att

$$S_0 = 2,4468 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \quad U_0 = 906,15 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad V_0 = 0,001177 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \Rightarrow m = \frac{0,2 \text{ m}^3}{V_0} = 169,9 \text{ kg}$$

Vid tiden t_1 är trycket $P_1 = 0,1 \text{ MPa}$ och ur tabell fås då

$$\text{a)} \quad S^L = 1,3028 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \quad S^V = 7,3589 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \quad U^L = 417,4 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad U^V = 2505,55 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Ur entropibalans får att S är konstant vid expansionen, dvs. $S_1 = S_0$. Eftersom värdet på S_0 ligger mellan värdena för mättad vätska och mättad ånga har vi en blandning av vätska och ånga efter expansionen. Ångfraktionen q kan beräknas ur

$$S_1 = S_0 = (1-q)S^L + qS^V \Rightarrow q = \frac{S_0 - S^L}{S^V - S^L} = 0,189 \quad \text{med vars hjälp vi kan beräkna}$$

$$U_1 = (1-q)U^L + qU^V = 811,8 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \Rightarrow \underline{W}_{EC} = m(U_1 - U_0) = -16,0 \text{ MJ}$$

Detta skall jämföras med $W_{TNT} = 4600 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ Den motsvarande mängden TNT fås som

$$m_{TNT} = \frac{-\underline{W}_{EC}}{W_{TNT}} = 3,48 \text{ kg}$$

Svar : Sprängkraften motsvarar som mest 3,5 kg TNT.

2. För en enkel modern gasturbin (Brayton-cykel) gäller att i kompressorinloppet är temperaturen 293 K och trycket 100 kPa. Efter kompressorn är trycket $P_B = 1500$ kPa. Det vid den höga temperaturen tillförda värmets $\dot{Q}_H = 8,2$ MW. Kompressorns isentropverkningsgrad är 88% och turbinens är 90%. Gasen får antas vara ideal med $C_p = 1005$ J/(kg K), $C_p/C_v = 1,4$ och molvikten $M = 29 \cdot 10^{-3}$ kg/mol. Massflödet antas vara konstant 10 kg/s.

- a) Visa utgående ifrån energibalans för kompressorn, samt från

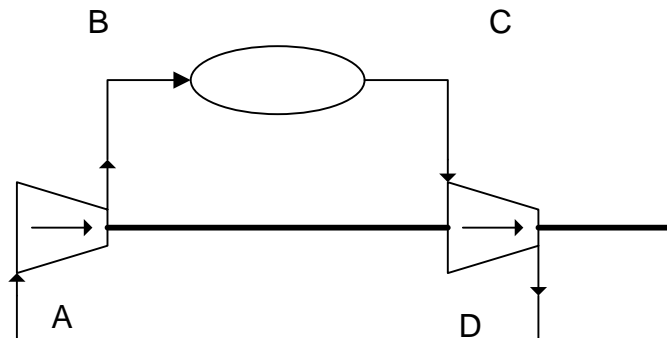
$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

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

att för isentrop kompression för idealgas så är

$$-\dot{W}'_{S,AB} = \dot{m} C_p T_A \left(1 - \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{R/C_p} \right) \quad (2 \text{ p})$$

- b) Beräkna det från cykeln avgivna nettoarbetet (i MW)! (5 p)



Lösningförslag

a)

EB över kompressorn:

$$\frac{d}{dt} \left[m \left(U + \frac{u^2}{2} + gz \right) \right] = \sum_{in} \left[H + \frac{u^2}{2} + gz \right] \dot{m}_{in} - \sum_{ut} \left[H + \frac{u^2}{2} + gz \right] \dot{m}_{ut} + \dot{Q} + \dot{W}_{EC} + \dot{W}_S$$

Försumma P.E. och K.E. $u=0, z=0$

Steady state $\frac{d}{dt} = 0$

Inget volymsändringsarbete $\dot{W}_{EC} = 0$

Inget värmeutbyte $\dot{Q} = 0$

Ingen förändring i massflödet $\dot{m}_{in} = \dot{m}_{ut}$

Vilket ger: $0 = (H_A - H_B) \dot{m} + \dot{W}_S$

eller:
$$-\dot{W}_S = \dot{m} \cdot (H_A - H_B) \quad (1)$$

$H_A - H_B$? Tag hjälp av uttryck för dH

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

Ideal gas:
$$V = \frac{RT}{P}$$

derivera m a p T:
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}$$

vilket ger:
$$\left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP = \left[\frac{RT}{P} - T \frac{R}{P} \right] dP = 0$$

eller:
$$dH = C_p dT$$

d v s:
$$(H_A - H_B) = C_p (T_A - T_B) \quad (2)$$

$T_B - T_A$? Tag hjälp av uttrycket för dS:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (3)$$

Isentrop kompression: dS = 0

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

Sätt in i (3):
$$\frac{C_p}{T} dT = \frac{R}{P} dP$$

integrera:
$$\ln \frac{T_B}{T_A} = \frac{R}{C_p} \ln \frac{P_B}{P_A}$$

eller:
$$T_B = T_A \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{R/C_p} \quad (4)$$

Sätt in (2) och (4) i (1):

$$-\dot{W}_S = \dot{m} \cdot C_p (T_A - T_B) = \dot{m} \cdot C_p T_A \left(1 - \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{R/C_p} \right)$$

V.S.V.

b)

Sökt:

Nettoarbetet, $-\dot{W}_{s,net}$

Givet:

$$P_A = P_D = 100 \text{ kPa}$$

$$P_B = P_C = 1500 \text{ kPa}$$

$$\dot{m} = 10 \text{ kg/s}$$

$$Q_H = 8,2 \text{ MW}$$

$$C_p = 1005 \text{ J/(kg, K)}$$

$$C_p/C_v = 1,4$$

Lösning:

För nettoeffekten gäller

$$-\dot{W}_{S,net} = -\dot{m}(W_{turbin} + W_{kompressor}) = \dot{m}(\Delta H_{CD} + \Delta H_{AB}) = \dot{m}(\Delta H'_{CD}\eta_{turbin} + \frac{\Delta H'_{AB}}{\eta_{kompressor}})$$

m h a (4) fås:

$$-\dot{W}_{S,net} = \dot{m} \cdot C_p \left[T_A \left(1 - \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{R/C_p} \right) / \eta_{kompressor} + T_C \left(1 - \left(\frac{P_D}{P_C} \right)^{R/C_p} \right) \cdot \eta_{turbin} \right]$$

$$C_v = C_p - R \rightarrow R/C_p = (C_p - C_v)/C_p = 1 - C_v/C_p = 1 - 1/1,4$$

Allt känt förutom T_C :M h a (4) fås T'_B :

$$T'_B = 293 \left(\frac{1500}{100} \right)^{1-1/1,4} = 635,17 K$$

$$T_B = (T'_B - T_A) / \eta_{kompressor} + T_A = 681,83 K$$

E.B. över brännkammaren:

$$\dot{Q}_H = \dot{m} \cdot C_p (T_C - T_B) \text{ vilket ger } T_C = 1497,75 K$$

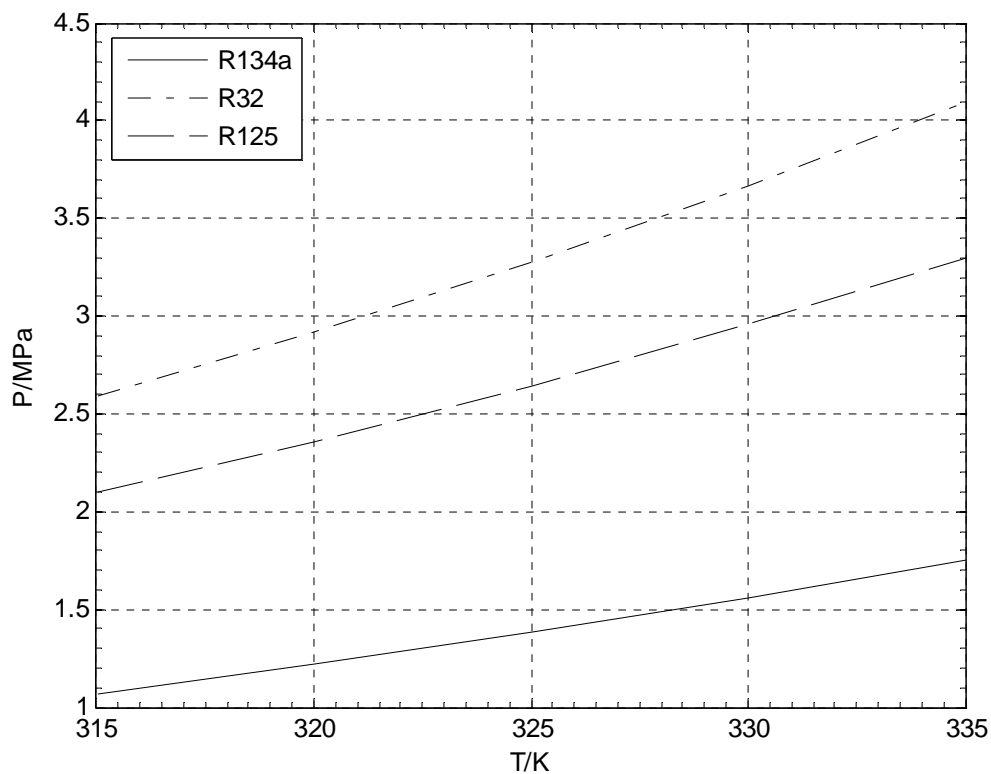
$$-\dot{W}_{S,net} = 10 \cdot 1005 \cdot \left[293 \left(1 - \left(\frac{15}{1} \right)^{1-1/1,4} \right) / 0,88 + 1497,75 \left(1 - \left(\frac{1}{15} \right)^{1-1/1,4} \right) \cdot 0,90 \right] - \dot{W}_{S,net} =$$

3,39MW

3. Ett i värmepumpar vanligt förekommande arbetsmedium är R407C, som är en blandning som består av 43,9 mol% R134a, 38,1 mol% av R32 och 18,0 mol% av R125. Antag att denna blandning kan anses vara ideal och att trycket är tillräckligt lågt för att Raults lag kan anses giltig.
- a) För att få tillräcklig temperatur på vattnet ut till radiatorerna behöver daggpunkten (i kondensorn) vara minst 330 K. Vilket tryck behövs för att uppnå detta?
- b) Om vi inte har någon tryckändring i kondensorn, vad blir temperaturen i utloppet om det består av mättad vätska? (Antag ett tryck om du inte klarar att lösa uppgift a)).

Om iteration krävs för någon av deluppgifterna räcker det att genomföra de två första stegen. Ångtrycken för de olika ämnena ges nedan:

(6 p)



Lösningförslag

43,9 mol% R134a (1), 38,1 mol% av R32 (2) och 18,0 mol% av R125(3)

a)

Sökt: Trycket i daggpunkten.

Givet i uppgiften:

$$T_{DP}=330K$$

$$y_1=0.439$$

$$y_2=0.381$$

$$y_3=0.18$$

Ur diagrammet vid $T=330K$:

$$p_1^* = 1.55 \text{ MPa}$$

$$p_2^* = 3.68 \text{ MPa}$$

$$p_3^* = 2.95 \text{ Pa}$$

$$\text{Daggpunkten: } P = \frac{1}{\frac{y_1}{p_1^*} + \frac{y_2}{p_2^*} + \frac{y_3}{p_3^*}} = \frac{1}{\frac{0.439}{1.55} + \frac{0.381}{3.68} + \frac{0.18}{2.95}} = 2.23 \text{ MPa} \quad (9.56 \text{ E.L.})$$

Svar: Trycket i daggpunkten är 2.23 MPa.

b)

Sökt: Temperaturen i utloppet av kondensorn.

Givet:

Utloppet består av mättad vätska

$$x_1 = 0.439$$

$$x_2 = 0.381$$

$$x_3 = 0.18$$

$$P = 2.165 \text{ MPa (från uppg. a)}$$

$$\text{Bubbelpunkten: } P = x_1 p_1^* + x_2 p_2^* + x_3 p_3^* \quad (9.55 \text{ E.L.})$$

Gissa temperatur \rightarrow Läs av p_i^* från tabell \rightarrow beräkna P

Upprepa detta tills P blir samma som i uppg. a

$$T = 330 \text{ K}$$

$$p_1^* = 1.55 \text{ MPa}$$

$$p_2^* = 3.68 \text{ MPa}$$

$$p_3^* = 2.95 \text{ MPa}$$

$$P = 2.61 \text{ MPa} \quad \text{för högt, gissa nytt T}$$

$$T = 320 \text{ K}$$

$$p_1^* = 1.21 \text{ MPa}$$

$$p_2^* = 2.92 \text{ MPa}$$

$$p_3^* = 2.35 \text{ MPa}$$

$$P = 2.07 \text{ MPa} \quad \text{för lågt, gissa nytt T}$$

$$T = 323 \text{ K}$$

$$p_1^* = 1.31 \text{ MPa}$$

$$p_2^* = 3.12 \text{ MPa}$$

$$p_3^* = 2.53 \text{ MPa}$$

$$P = 2.22 \text{ MPa} \quad \text{OK!}$$

Svar: Temperaturen i kondensorns utlopp är 323K.

4. a) Vid isoterm kompression av O_2 från 1.00 bar till 8.00 bar vid $25.0^\circ C$ är $\Delta U = -38.6 \text{ J mol}^{-1}$ och $\Delta H = -50.3 \text{ J mol}^{-1}$. Under dessa betingelser kan gasen, i ett temperaturintervall mellan 250 och 350 K, beskrivas med en trunkerad virialekvation, $PV = RT + BP$, där $B = a + bT$. Bestäm med hjälp av i uppgiften givna data konstanterna a och b . **Ledning:** Tag fram uttryck för ΔH och ΔU vid isoterm tryckändring. Du behöver **inte** utgå från huvudsatser och definitioner.

(4 p)

b) Sannolikheten för en fart mellan v och $v + dv$ för en molekyl med molmassan M i en gas vid temperaturen T ges av Maxwell-Boltzmannfördelningen,

$$f(v)dv = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/(2RT)} dv.$$

Utnyttja ekvationen ovan för att ta fram ett generellt uttryck för den mest sannolika farten. Ange också den mest sannolika farten för en O_2 -molekyl vid $25.0^\circ C$.

(2 p)

Totalt: 6 poäng

5. a) Vid förhöjd temperatur sönderfaller kvävedioxid enligt formeln



För att bestämma jämviktskonstanten för reaktionen införde man 0.100 mol NO_2 i ett evakuerat tjockväggigt kärl av värmetåligt glas. Kärlet värmdes till 750 K. Då jämvikten ställt in sig var gasblandningens totaltryck 82681 Pa. Kärlets volym var 10.0 dm^3 . Beräkna dissociationsgraden, α , för $NO_2(g)$ och jämviktskonstanten vid 750 K. Gaserna får betraktas som ideala. Standardtillstånd: ideal gas vid trycket 1 bar. **Ledning:** Dissociationsgraden är den bråkdel av reaktanten som dissocierat, dvs med n mol NO_2 från början återstår vid jämvikt $n(1 - \alpha)$ mol.

(3 p)

b) Man har i litteraturen hittat ΔG° -värden för jämvikten ovan vid 500 K (40.3 kJ mol^{-1}) och 1000 K ($-35.0 \text{ kJ mol}^{-1}$). Utnyttja denna information för att beräkna ett värde på jämviktskonstanten vid 750 K under antagandet att ΔC_P approximativt är lika med noll i intervallet 500–1000 K.

(3 p)

Totalt: 6 poäng

Kortfattade lösningsförslag till tentamen i Termodynamik 2006-10-23, uppgifterna 4 och 5

4.a) Från pärmens (Elliott/Lira) insida:

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

Från virialekvationen:

$$V = \frac{RT}{P} + B, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + \frac{dB}{dT},$$

dvs

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P} + B - T \left(\frac{R}{P} + \frac{dB}{dT}\right) = B - T \frac{dB}{dT}.$$

Entalpiändringen ges av

$$\Delta H = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = B\Delta P - T \frac{dB}{dT} \Delta P.$$

Ändringen av den inre energin fås via definitionen av entalpi ($H = U + PV$):

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - \Delta(RT + BP) = \Delta H - B\Delta P = -T \frac{dB}{dT} \Delta P.$$

Med givna data finner vi att

$$\frac{dB}{dT} = -\frac{\Delta U}{T\Delta P} \approx 1.8495 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Insatt i ekvationen för ΔH ger detta

$$B = \left(\Delta H + T \frac{dB}{dT} \Delta P\right) / \Delta P \approx -1.6714 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Från $B = a + bT$ ser vi att

$$b = dB/dT \approx 1.85 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

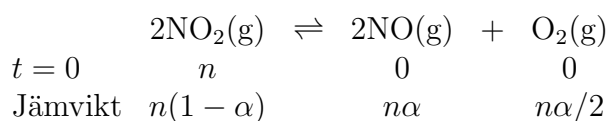
$$a = B - bT \approx -7.19 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

4.b) Sök maximum, dvs derivera sannolikhetstätheten $f(v)$ och sätt derivatan lika med noll ($C = 4\pi[M/(2\pi RT)]^{3/2}$):

$$\begin{aligned} df/dv &= C \left\{ 2ve^{-Mv^2/(2RT)} + v^2 e^{-Mv^2/(2RT)} [-Mv/(RT)] \right\} \\ &= Cve^{-Mv^2/(2RT)} [2 - v^2 M/(RT)] = 0 \quad \implies \end{aligned}$$

$$v = \sqrt{2RT/M} \approx \mathbf{394} \text{ m s}^{-1} \text{ (med } M = 32.00 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}\text{)}.$$

5.a) Ämnesmängderna ($n = 0.100$ mol):



Totala ämnesmängden vid jämvikt och sambandet med totaltrycket:

$$n_{\text{tot}} = n(1 - \alpha) + n\alpha + n\alpha/2 = n + n\alpha/2 = \frac{PV}{RT},$$

$$\alpha = 2 \left(\frac{PV}{nRT} - 1 \right) \approx 0.651794 \approx \mathbf{0.652}$$

Idealgasantagandet gör att vi kan approximera fugaciteter med partialtryck:

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{P^\ominus} \right)^{\nu_i} \approx \prod_i \left(\frac{P_i}{P^\ominus} \right)^{\nu_i} = \frac{(P_{\text{NO}}/P^\ominus)^2 (P_{\text{O}_2}/P^\ominus)}{(P_{\text{NO}_2}/P^\ominus)^2} = \frac{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2 P^\ominus}$$

Eftersom $P_i = n_i RT/V$ kan vi skriva (med $P^\ominus = 10^5$ Pa):

$$K = \frac{RT}{VP^\ominus} \frac{n_{\text{NO}}^2 n_{\text{O}_2}}{n_{\text{NO}_2}^2} = \frac{RT}{VP^\ominus} \frac{(n\alpha)^2 (n\alpha/2)}{[n(1 - \alpha)]^2} \approx \mathbf{0.712}$$

5.b) Eftersom $\Delta C_P \approx 0$ och ΔH följaktligen är T -oberoende kan vi utnyttja van't Hoff (Elliott/Lira s. 495). Låt $T_1 = 500$ K, $T_2 = 1000$ K:

$$-\frac{\Delta G_2^\ominus}{RT_2} + \frac{\Delta G_1^\ominus}{RT_1} = -\frac{\Delta H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

vilket ger $\Delta H^\ominus = 115600$ J mol⁻¹. Använd van't Hoff igen med $T = 750$ K:

$$-\frac{\Delta G^\ominus}{RT} + \frac{\Delta G_1^\ominus}{RT_1} = -\frac{\Delta H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right),$$

$$\Delta G^\ominus = RT \left[\frac{\Delta H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) + \frac{\Delta G_1^\ominus}{RT_1} \right] = 2650 \text{ J mol}^{-1}.$$

Jämviktskonstanten fås via $\Delta G^\ominus = -RT \ln K$, dvs

$$K = \exp(-\Delta G^\ominus/RT) \approx \mathbf{0.654},$$

dvs i god överensstämmelse med det uppmätta värdet (inom 10%).