

TENTAMEN I TERMODYNAMIK för K2 och Kf2 (KVM091 och KVM090) 2010-01-15 kl. 14.00-18.00

Hjälpmiddel: 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 β " samt valfri kalkylator med tömt minne.

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 2010-01-18 på Värmeteknik och maskinläras anslagstavla.

Tentamen kommer att rättas anonymt. Resultat meddelas via LADOK senast 2010-02-03

Granskning får ske 2010-02-04, kl. 11.45-12.25 i Värmeteknik och maskinläras bibliotek.

1. En cyklisk process i en cylinder med rörlig kolv (Dieselcykeln) består av följande delsteg:
 - 1→2 Adiabatisk, reversibel, förlustfri kompression
 - 2→3 Isobar värmning
 - 3→4 Adiabatisk, reversibel, förlustfri expansion
 - 4→1 Isokor kylning

Kompressionsförhållandet (V_1/V_2) är 16, det s.k. insprutningsförhållandet (V_3/V_2) är 2 och $T_1=300$ K. Beräkna T_2 , T_3 och T_4 !

Arbetsmediet kan approximeras med en ideal gas med $C_p=30$ J/(mol K). Det är tillåtet (men ej nödvändigt) att anta ett värde på P_1 , t.ex 100 kPa.

(6 p)

2. En gas följer tillståndsekvationen

$$\frac{PV}{RT} = 1 + (a + bT) \frac{P}{RT} + c \left(\frac{P}{RT} \right)^2$$

där $a=-0.83 \cdot 10^{-3}$ m³/mol, $b=1,86 \cdot 10^{-3}$ m³/(mol K) och $c=5 \cdot 10^{-9}$ (m³/mol)².

Dessutom är C_p (för ämnet som ideal gas) = $\alpha + \beta T$, där $\alpha=27,8$ J/(mol K) och $\beta=0,0264$ J/(mol K²).

- a) Visa, utgående från lämplig ekvation (motivera valet) i läroboken, att avvikelserna från idealgas vad gäller entalpi kan beräknas som

$$H - H^{ig} = P \left(a + c \frac{P}{RT} \right)$$

(2 p)

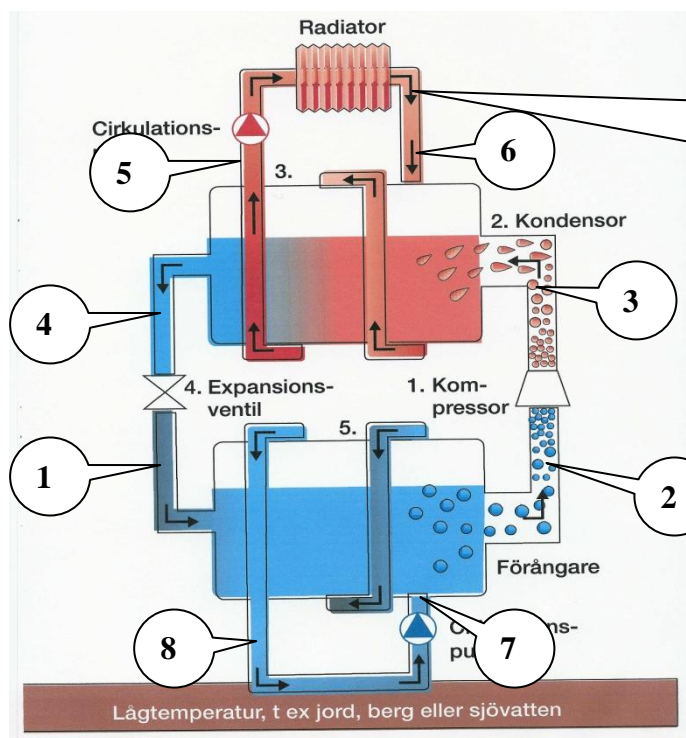
- b) Gasen flödar kontinuerligt genom en väl isolerad ledning, i vilken en strypventil sitter monterad. Före strypventilen är trycket 5 MPa och temperaturen 370 K. Strypventilen sänker trycket till 0,1 MPa. Vad blir temperaturen efter ventilen? Det räcker att ge ett intervall på 1-2 K inom vilket svaret ligger.

(4 p)

3. I denna uppgift studerar vi en bergvärmepump avsedd för uppvärmning av en villa. Den levererar 9 kW värme när den går för fullt. Värmen avges till en vattenström som cirkuleras genom villans radiatorer. Denna vattenström värms från 42 °C (T_5 i figur, se nedan) till 51 °C (T_6) av värmepumpen. Värme hämtas från "berget" genom en cirkulerande ström av etanol (i vätskeform). Etanolströmmen kyls från 2,0 °C (T_7) till -2,0 °C (T_8) av värmepumpen. Beräkna med hjälp av dessa uppgifter och nedanstående förutsättningar storleken på etanolströmmen (i kg/s)!

Värmepumpen antas följa en standard värmepumps/kylcykel, dvs. tillståndet ut från förångaren är mättad ånga (=daggpunkt) och ut från kondensorn mättad vätska (=bubbelpunkt). Antag dessutom att tryckfall i kondensorn och förångaren är försumbara. Temperaturskillnaden mellan den värmande och den värmda strömmen i kondensorn respektive förångaren är liten, ca 4 K i punkten med minst skillnad (Lösningen behöver inte uppfylla detta villkor exakt, ett par graders avvikelse accepteras utan poängavdrag, något större avvikelse ger endast mindre poängavdrag så länge valet av punkter inte är principiellt felaktigt). Kompressorns isentropverkningsgrad är 0,7. Värmepumpens arbetsmedium är en blandning, kallad R407C. Alla data för R407C som behövs för beräkningarna hämtas från bifogat diagram (sista sidan). *Diagrammet, med de för beräkningen använda punkterna markerade, skall lämnas in tillsammans med lösningen av uppgiften.* För etanol är för aktuella förhållanden $C_p=2,27$ kJ/(kg K)

(6 p)



OBS! Fel i figur.
Vattenströmmen går i
motsatt riktning mot vad
pilarna visar!

4. Binära blandningar av ättiksyra (1) och bensen (2) studerades vid 25.00°C [B.S. Lark et al., *J. Chem. Eng. Data* **29**, 277 (1984)]. I tabellen nedan redovisas molbråket av ättiksyra i vätskefasen (x_1), molbråket av ättiksyra i ångfasen (y_1) samt totaltrycket (P) vid några olika jämviktssammansättningar:

| | | | | | | |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| x_1 | 0.0000 | 0.2170 | 0.4045 | 0.5914 | 0.8049 | 1.0000 |
| y_1 | 0.0000 | 0.0903 | 0.1418 | 0.1965 | 0.2992 | 1.0000 |
| P/Torr | 95.01 | 88.50 | 82.81 | 75.87 | 59.69 | 15.60 |

a) Beräkna aktiviteter och aktivitetsfaktorer (baserade på Raoult's lag) för ättiksyra och bensen vid sammansättningen $x_1 = 0.4045$. (2 p)

b) Beräkna $\Delta_{\text{mix}}G$ och $G^E = \Delta_{\text{mix}}G - \Delta_{\text{mix}}G^{\text{is}}$ vid blandning av 0.4045 mol ättiksyra och 0.5955 mol bensen. $\Delta_{\text{mix}}G^{\text{is}}$ betecknar fria energiändringen för motsvarande ideala system. (2 p)

c) I studien ovan har man vid $x_1 = 0.4045$ bestämt $H^E = \Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{mix}}H^{\text{is}} = 221 \text{ J mol}^{-1}$. Beräkna $\Delta_{\text{mix}}S$ och S^E vid den givna sammansättningen. (2 p)

Totalt: 6 poäng

5. Beräkna ett så noggrant värde som möjligt för molentropin vid 1 bar, S° , för naftalen i gasfas, $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{g})$, vid temperaturen 440.0 K från följande uppgifter, som alla gäller vid standardtrycket $P^\circ = 1 \text{ bar}$ om inte annat anges:

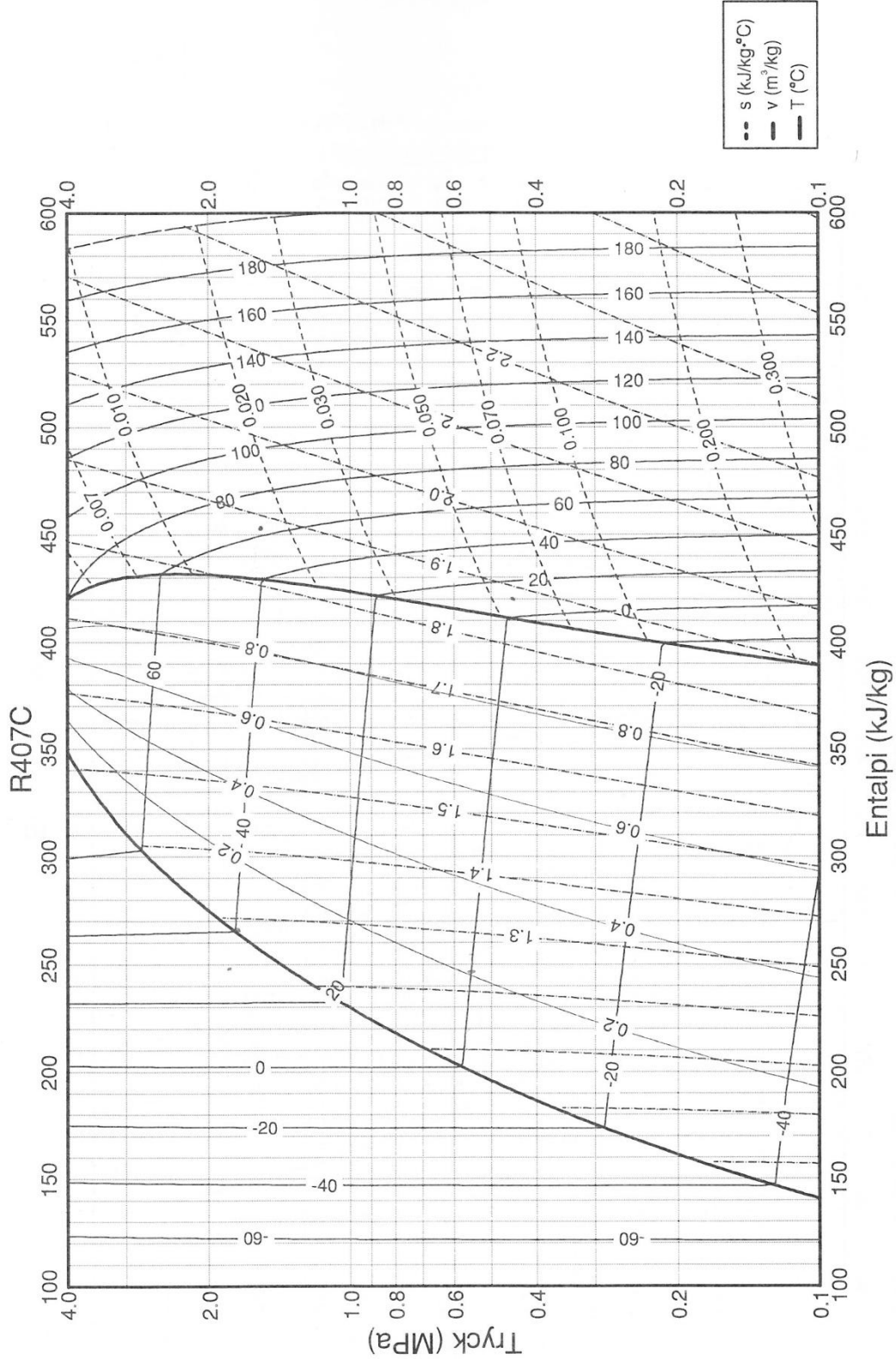
- C_P för $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$ är $5.70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ vid 15.1 K.
- Värmekapaciteten för fast naftalen mellan 15.1 K och 353.4 K ges approximativt av uttrycket $C_P = a + bT + c/T^2$ där $a = 7.8546 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $b = 0.52615 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ och $c = -2392.2 \text{ J K mol}^{-1}$.
- Smältentalpin för fast naftalen är $18.993 \text{ kJ mol}^{-1}$ vid 353.4 K.
- Värmekapaciteten för vätskeformig naftalen är $217.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ vid 353.4 K och $251.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ vid 440.0 K.
- Ångbildningsentalpin och ångtrycket för $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{l})$ är $46.403 \text{ kJ mol}^{-1}$ respektive 27.16 kPa vid 440.0 K.

Totalt: 6 poäng

Inlämnas som del av lösning till uppgift 3.

Kod Sid nr

Markera och numrera de punkter som använts för lösningen.



Lösningsförslag Termodynamik (KVM091 och KVM090) 100115

Uppgift 1 - Dieselcykel

$$T_1 := 300\text{K}$$

$$C_p := 30 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

$$\overset{\text{ww}}{R} := 8.3143 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

$$V_{\text{kvot2_1}} := \frac{1}{16}$$

$$V_{\text{kvot3_2}} := 2$$

$$C_v := C_p - R = 21.686 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

Från 1 till 2 har vi en isentrop process (adiabatisk, reversibel, förlustfri)

Villkoret att $\Delta S=0$, leder med hjälp av E/L ekv 3.23 (den vänstra) till

$$T_2 := T_1 \cdot V_{\text{kvot2_1}}^{-\frac{R}{C_v}} = 868.52\text{K}$$

Från 2 till 3 är förloppet isobart. Idealgaslagen ger då $P=RT_2/V_2=RT_3/V_3$, vilket ger

$$T_3 := T_2 \cdot V_{\text{kvot3_2}} = 1.737 \times 10^3 \text{K}$$

Från 3 till 4 är förloppet återigen isentrop. Från 4 till 1 är det isokort, varför $V_4=V_1$.

Det gör att vi med hjälp av givna volymkvoter kan beräkna $V_4/V_3=V_1/V_3=V_1/V_2 / V_3/V_2$

$$V_{\text{kvot4_3}} := \frac{1}{\frac{V_{\text{kvot2_1}}}{V_{\text{kvot3_2}}}} = 8$$

$$T_4 := T_3 \cdot V_{\text{kvot4_3}}^{-\frac{R}{C_v}} = 782.64\text{K}$$

Svar: Temperaturerna är 868 K, 1737 K resp. 783 K

Uppgift 2 - Beräkning realgas mha tillståndsekvation

Given tillståndsekvation:

$$Z(P, T, a, b, c, R) := 1 + (a + b \cdot T) \cdot \frac{P}{R \cdot T} + c \cdot \left(\frac{P}{R \cdot T} \right)^2$$

a) Detta är en funktion av P och T och i den uppgift som skall lösas är det också P och T som vi vet mest om, varför ekvation E-L 7.31 är lämpligast för att få ett uttryck för H-Hig

$$dZdT(P, T, a, b, c, R) := \frac{d}{dT} Z(P, T, a, b, c, R) \text{ simplify } \rightarrow -\frac{P \cdot (2 \cdot P \cdot c + R \cdot T \cdot a)}{R^2 \cdot T^3}$$

$$HHig(P, T, a, b, c, R) := -R \cdot T \cdot \int_0^P \frac{T}{P} \cdot \frac{d}{dT} Z(P, T, a, b, c, R) dP \rightarrow \frac{P \cdot (P \cdot c + R \cdot T \cdot a)}{R \cdot T}$$

Vilket, med lite omstuvning, är det sökta uttrycket

b)

$$a := -0.8310^{-3} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$b := 1.8710^{-6} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$c := 5 \times 10^{-9} \cdot \frac{\text{m}^6}{\text{mol}^2}$$

Givet är att C_p (för ideal gas) = $\alpha + \beta T$

$$\alpha := 27.8 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\beta := 0.0264 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}^2}$$

Uppgiften handlar om en ström av gas i en adiabatisk ledning som passerar en strypventil. För en strypventil gäller att $\Delta H=0$. Det gäller alltså att få fram ett uttryck för ΔH . Eftersom vi har C_p för idealgas givet, så är det enklast att dela upp beräkningen i tre steg; ett som beskriver avvikelse från idealgas i punkt 2, ett som beskriver entalpiändringen i idealgas mellan 1 och 2 och ett som beskriver avvikelsen från idealgas i punkt 1:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (H_2 - H_{2ig}) + (H_{2ig} - H_{1ig}) - (H_1 - H_{1ig}) = 0$$

Uttryck för $H_x - H_{xig}$ har vi ifrån deluppgift a)

Dessutom gäller

$$C_{pig}(T, \alpha, \beta) := \alpha + \beta \cdot T$$

$$\Delta H_{ig}(T_1, T_2, \alpha, \beta) := \int_{T_1}^{T_2} C_{pig}(T, \alpha, \beta) dT \rightarrow -\frac{(T_1 - T_2) \cdot (2 \cdot \alpha + T_1 \cdot \beta + T_2 \cdot \beta)}{2}$$

$$P_1 := 5 \cdot \text{MPa}$$

$$P_2 := 0.1 \cdot \text{MPa}$$

$$T_1 := 370 \cdot \text{K}$$

$$\Delta H(T_2) := HH_{ig}(P_2, T_2, a, b, c, R) + \Delta H_{ig}(T_1, T_2, \alpha, \beta) - HH_{ig}(P_1, T_1, a, b, c, R)$$

Vi söker nu den temperatur ut för vilken ovanstående uttryck blir 0

$$\Delta H(T_1) = 4.026 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H(T_1 - 10 \cdot \text{K}) = 3.652 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Vi ser att vi behöver sänka temperaturen för att komma nära noll

$$\Delta H(258 \cdot \text{K}) = -15.645 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H(259 \cdot \text{K}) = 18.979 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Svar: Den sökta temperaturen ligger mellan 258 K och 259 K

Uppgift 3 - Värmepump

Punkterna betecknas enligt figur i uppgiftstexten

$$T_5 := 42^\circ \text{C}$$

$$T_6 := 51^\circ \text{C}$$

$$T_8 := (-2)^\circ \text{C}$$

$$T_7 := 2^\circ \text{C}$$

Den första svårigheten är att förångningstryck och kondenseringstryck inte är givna i uppgiftstexten, istället finns en uppgift att temperaturskillnaden mellan värmade och värmad ström är små, som minst ca 4 K.

Vi börjar med att försöka åstadkomma detta i förångaren. Vi känner in- och utloppstemperatur på det värmande mediet (T7 och T8), varför temperaturen på det värmda mediet (T1 och T2) måste vara lägre. Vi börjar då med att gissa att T2 är 4 K lägre än T7, dvs -2 C. (Vi får senare kolla vad T1 blir). Trycket väljs alltså så att T2, som ligger på daggpunktskurvan, blir -2C. Trycket blir då strax över 0,4 MPa (H är 410 kJ/(kg K).

Nästa steg är att försöka hitta trycket i kondensorn. Här är det temperaturen på det värmda mediet som är känt (T5 och T6), varför T3/T4 skall vara högre än dessa. Vi börjar med att gissa att T4 är 4 K högre än T5, dvs 46 C. Trycket är då 2,0 MPa eller strax över. Vid det trycket är daggpunkten 51 C, vilket är mycket nära T6 - vilket innebär att minsta temperaturskillnaden riskerar att bli mycket liten. För säkerhets skull ökar vi bubblpunktstemperaturen (T4) med 4 K till 50 C. Avläsning ger H4=283 J/kg/K.

Eftersom vi har en strypning mellan 4 och 1 så är H1=H4. Dessutom är P1=P2. Det gör att vi kan hitta punkten 1. Avläsning i diagram ger T1=-6C. Det är alldeles lagom lägre än T8, vilket gör att vi kan vara nöjda med våra val av tryck.

Det som återstår är att komma fram till entalpin i punkt 3. Den vet vi inte direkt, men vi vet att om den vore förlustfri, så skulle S3=S2. Dessutom gäller att P3=P4. Avläsning ger S2=1.845 kJ/(kg K). För samma S2 vid kondensortryck, så fås H3is=452 kJ/kg.

Sammanfattningsvis så har vi

$$H2 := 410 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$H3is := 452 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$H4 := 283 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$H1 := H4$$

Med hjälp av den givna kompressorverkningsgraden så fås H3

$$\eta_{\text{kompressor}} := 0.7$$

$$H3 := H2 + \frac{(H3is - H2)}{\eta_{\text{kompressor}}} = 470 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Vi känner den i kondensorn avgivna effekten (referensriktning är "tillförd")

$$Q_H := -9 \text{ kW}$$

En värmebalans ger

$$\dot{m}_{407C} := \frac{Q_H}{H4 - H3} = 0.048 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

En värmebalans över förångaren ger

$$\dot{Q}_C := \dot{m}_{407C}(H_2 - H_1) = 6.112 \text{ kW}$$

Ytterligare en värmebalans över förångaren ger, med

$$C_{p_etanol} := 2.27 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$\dot{m}_{etanol} := \frac{\dot{Q}_C}{C_{p_etanol} \cdot (T_7 - T_8)} = 0.673 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

Svar: Etanolflödet blir 0,67 kg/s

Kortfattade lösningsförslag till tentamen i Termodynamik 2010-01-15, uppgifterna 4 och 5

4.a) Aktivitetsfaktor: $\gamma = a/x$. Med Raoult's lag som referens: $a = P/P^*$ (se Elliott/Lira s. 294-295, och 363). Från tabellen har vi $P_1^* = 15.60$ Torr och $P_2^* = 95.01$ Torr.

$$a_1 = \frac{y_1 P}{P_1^*} = \frac{0.1418 \times 82.81}{15.60} \approx \mathbf{0.7527}, \quad \gamma_1 = \frac{a_1}{x_1} = \frac{0.7527}{0.4045} \approx \mathbf{1.861}$$

$$a_2 = \frac{y_2 P}{P_2^*} = \frac{0.8582 \times 82.81}{95.01} \approx \mathbf{0.7480}, \quad \gamma_2 = \frac{a_2}{x_2} = \frac{0.7480}{0.5955} \approx \mathbf{1.256}$$

4.b) Ändringen i fri energi [Elliott/Lira s. 358] ($T = 298.15$ K, $x_1 = 0.4045$, $x_2 = 0.5955$),

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT(x_1 \ln \gamma_1 x_1 + x_2 \ln \gamma_2 x_2) \approx -713.46 \approx \mathbf{-713} \text{ J mol}^{-1}.$$

Idealt system: $\gamma_i = 1$ ger $\Delta_{\text{mix}}G^{\text{is}} \approx -1672.79$ J mol⁻¹, dvs

$$G^{\text{E}} = \Delta_{\text{mix}}G - \Delta_{\text{mix}}G^{\text{is}} \approx -713.46 - (-1672.79) \approx \mathbf{959} \text{ J mol}^{-1}.$$

4.c) $\Delta_{\text{mix}}H = H^{\text{E}} + \Delta_{\text{mix}}H^{\text{is}} = 221 + 0 = 221$ J mol⁻¹,
 $\Delta_{\text{mix}}S = (\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{mix}}G)/T = [221 - (-713.46)]/298.15 \approx \mathbf{3.13}$ J K⁻¹ mol⁻¹.
 Blandningsentropin för det ideala fallet [Elliott/Lira s. 297] ges av

$$\Delta_{\text{mix}}S^{\text{is}} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \approx 5.61 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (= -\Delta_{\text{mix}}G^{\text{is}}/T).$$

Vi erhåller $S^{\text{E}} = \Delta_{\text{mix}}S - \Delta_{\text{mix}}S^{\text{is}} \approx \mathbf{-2.48}$ J K⁻¹ mol⁻¹.

5. Se Elliott/Lira s. 98–99. En reversibel väg ($P^\circ = 100$ kPa):
 $A(s, T = 0, P^\circ) \xrightarrow{1} A(s, T_1, P^\circ) \xrightarrow{2} A(s, T_2, P^\circ) \xrightarrow{3} A(l, T_2, P^\circ)$
 $\xrightarrow{4} A(l, T_3, P^\circ) \xrightarrow{5} A(l, T_3, P_3) \xrightarrow{6} A(g, T_3, P_3) \xrightarrow{7} A(g, T_3, P^\circ)$,
 där $T_1 = 15.1$ K, $T_2 = 353.4$ K, $T_3 = 440.0$ K, $P_3 = 27.16$ kPa.

Grundekvationer: $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$ och $\Delta_{tr}S = \frac{\Delta_{tr}H}{T_{tr}}$.

1. Utnyttja Debyes T^3 -lag, dvs antag $C_p = aT^3$, $T \leq T_1$:

$$\Delta S_1 = \int_0^{T_1} \frac{C_p}{T} dT = \frac{C_p(T_1)}{3} \approx 1.90 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

2. Värmning av fast naftalen från T_1 till T_2 :

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{a + bT + c/T^2}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{a}{T} + b + \frac{c}{T^3} \right) dT \\ &= a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) - \frac{c}{2} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right) \approx 197.525 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

3. Fasomvandling vid jämvikt vid $T_{\text{fus}} = T_2$: $\Delta S_3 = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_2} \approx 53.744 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

4. Värmning av vätskeformig naftalen från T_2 till T_3 : Anpassa en linjär funktion till de två givna C_p -värdena: $C_p = a + bT$, $a = 79.976 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$,
 $b = 0.38915 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \Delta S_4 &= \int_{T_2}^{T_3} \frac{a + bT}{T} dT = \int_{T_2}^{T_3} \left(\frac{a}{T} + b \right) dT \\ &= a \ln \frac{T_3}{T_2} + b(T_3 - T_2) \approx 51.229 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

5. Tryckändring för kondenserad fas kan försummas vid sidan av övriga bidrag: $\Delta S_5 \approx 0$.

6. Fasomvandling vid jämvikt vid $T_{\text{vap}} = T_3$: $\Delta S_6 = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_3} \approx 105.461 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

7. Tryckändring med idealgasantagande: $\Delta S_7 = -R \ln \frac{P^\circ}{P_3} \approx -10.837 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Totala entropin (eftersom $S(T = 0) = 0$ enligt tredje huvudsatsen):

$$S^\circ = \sum_{i=1}^7 \Delta S_i \approx \mathbf{399 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.$$

Resultatet är i mycket god överensstämmelse med en mer detaljerad analys av Chirico et al. [*J. Chem. Thermodynamics*, **25**, 1461 (1993)]: $398.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.