

## TENTAMEN I TERMODYNAMIK för K2 och Kf2 (KVM091 och KVM090) 2010-08-26 kl. 08.30-12.30

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  $\beta$ " samt valfri kalkylator med tömt minne. I ovan angivna böcker är föreläsninganteckningar i form av under- och överstrykningar, översättningar, hänvisningar och kommentarer tillåtna, men absolut inte lösningar till exempel eller tidigare tenta-tal.

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.

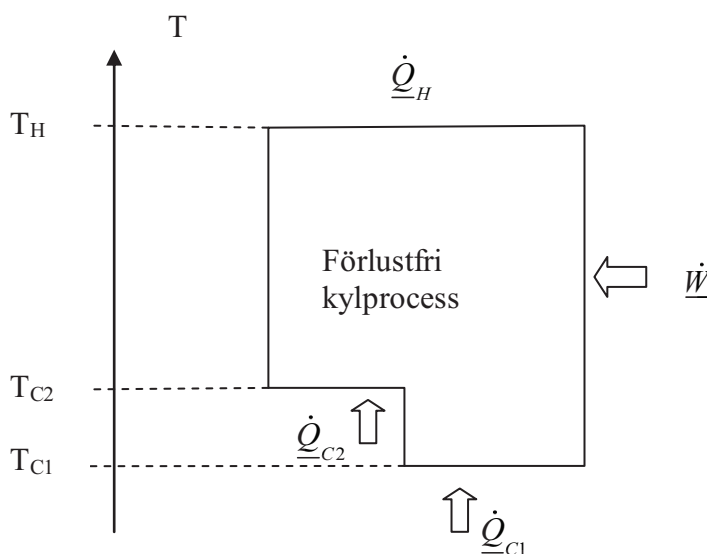
Senast kl. 09.30 kommer Lennart Vamling, ankn. 3021 eller Nikola Markovic, ankn. 3114, att första gången vara tillgänglig i skrivsalen.

Lösningar finns anslagna 2010-08-27 på Värmeteknik och maskinläras anslagstavla.

**Tentamen kommer att rättas anonymt.** Resultat meddelas via LADOK senast 2010-09-14

Granskning får ske 2010-09-16, kl. 11.45-12.25 i Värmeteknik och maskinläras bibliotek.

1. I enklare kombinerade kyl/frys-skåp, så använder man sig av endast en kompressor och låter "kylningen" (dvs värmeupptagning inifrån skåpet) ske vid två temperaturnivåer (en för frysen,  $T_{C1}$ , och en för kylen,  $T_{C2}$ ) samt låter värme avges till omgivningen (rummet utanför skåpet) vid en temperaturnivå,  $T_H$ . I den här uppgiften skall vi undersöka de teoretiska gränserna för en sådan process.



Antag alltså att vi har en reversibel, förlustfri process (teoretiskt "bäst möjliga"), som tar upp värme vid två temperaturnivåer och avger värme vid en, högre, temperaturnivå.

- a) Visa, utgående från definitioner och huvudsatser att för denna process gäller att

$$\frac{\dot{Q}_C}{\dot{W}} = \frac{T_{C1}}{T_H(1 - \alpha(1 - T_{C1}/T_{C2})) - T_{C1}}$$

där

$$\dot{Q}_C = \dot{Q}_{C1} + \dot{Q}_{C2} \text{ och } \alpha = \frac{\dot{Q}_{C2}}{\dot{Q}_C}$$

(3 p)

- b) Antag att värme avges vid temperaturen 30 °C och kan tillföras vid temperaturerna 0 °C och -25 °C. Beräkna, med hjälp av uttrycket i deluppgift a) hur mycket (i %) det teoretiskt minimala tillförda arbetet förändras om man tillför 120 W värme vid den högre temperaturen och 80 W vid den lägre istället för att man tillför 200W enbart vid den lägre temperaturen!

(2 p)

2. I ett slutet kärl (t.ex. en stålcyklinder) med en volym av 0,2 m<sup>3</sup> finns enbart vatten. Jämvikt råder mellan gas- och vätskefasen och volymen av faserna är 0,1 m<sup>3</sup> vardera vid det initiala trycket 0,1 MPa.

- a) Kärlet utsätts (t.ex genom brand) för kraftig upphettning. Trycket i det ökar till 20,0 MPa. I vilket tillstånd (underkylt, i gas/vätskeområdet eller överhettat) befinner sig då innehållet i kärlet? Vad är innehållets temperatur? Om det befinner sig i gas-vätskeområdet skall även ångfraktionen  $q$  beräknas!

(2 p)

- b) Vid trycket 20,0 MPa så brister plötsligt kärlet och innehållet strömmar snabbt ut. Expansionen avstannar när trycket når omgivningens tryck som är 0,1 MPa. Vilket är det teoretiskt maximala arbete (i MJ) som gjorts på omgivningen under denna expansion? Antag att förloppet varit så snabbt att värmeutbytet med omgivningen kan försummas och att vatten/vattenånga inte blandat sig med omgivande gaser.  
*Om du inte kunnat lösa deluppgift a) så får du anta att temperaturen i kärlet när det brister är 400 °C. OBS! Detta är inte "nära" svaret till a).*

Ledning: "Teoretiskt maximalt" innebär att vi kan anta att expansionen är förlustfri, dvs att  $\dot{S}_{gen} = 0$ . Enklast beräkning erhålles genom att lägga systemgränsen så att all

vatten/vattenånga men inget annat hela tiden är inom systemgränsen.

(5 p)

3. Den s.k. Atkinsoncykeln är en cyklisk process i en cylinder med rörlig kolv som ofta används för att approximera förloppet i de motorer som idag används i en del hybridbilar. Cykeln består av följande delsteg:

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

Kompressionsförhållandet ( $V_1/V_2$ ) är 10, det s.k. expansionsförhållandet ( $V_4/V_3$ ) är 13 och  $T_1=350$  K. Beräkna cykelns termiska verkningsgrad!

Arbetsmediet kan approximeras med en ideal gas med  $C_v = 23,8$  J/(mol K) och  $\kappa = C_p/C_v = 1,35$ . Det är tillåtet (men ej nödvändigt) att anta ett värde på  $P_1$ , t.ex 100 kPa.

(6 p)

4. För blandningar av etylenglykol (1) och metanol (2) vid 298.15 K har man experimentellt bestämt blandningsentalpins och den fria blandningsenergens avvikelse från det ideala fallet (Raoult's lag som referens i uppgiften):

$x_2$	$H^E/\text{J mol}^{-1}$	$G^E/\text{J mol}^{-1}$
0.000	0.00	0.00
0.100	34.31	74.10
0.200	77.95	136.31
0.300	107.40	187.11
0.400	123.93	218.11
0.500	131.67	231.75
0.600	132.63	226.69
0.700	118.83	202.84
0.800	93.51	167.15
0.900	58.87	89.33
1.000	0.00	0.00

a) Beräkna ändringen i entalpi ( $\Delta_{\text{mix}}H$ ) och ändringen i fri energi ( $\Delta_{\text{mix}}G$ ) vid blandning av 0.100 mol metanol och 0.400 mol etylenglykol vid 298.15 K. (3 p)

b) Beräkna med hjälp av Margules en-parameterekvation (dvs  $\ln \gamma_1 = Ax_2^2$ ,  $\ln \gamma_2 = Ax_1^2$ ) totaltrycket och ångfasens sammansättning för blandningen i a-uppgiften. De rena ämnenas ångtryck vid 298.15 K är  $P_1^* = 11.90$  Pa och  $P_2^* = 16940$  Pa. (3 p)

Totalt: 6 p

5. Kvävgas,  $\text{N}_2(\text{g})$ , kan upp till ca 100 bar beskrivas väl med den trunkerade virialekvationen

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B_2}{V},$$

där  $B_2 = -5.40 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  och  $dB_2/dT = 2.00 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  vid 298.15 K.

Beräkna  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$  och  $\Delta S$  då 1.000 mol  $\text{N}_2(\text{g})$  expanderar isotermt och reversibelt från  $0.250 \text{ dm}^3$  till  $50.0 \text{ dm}^3$  vid 298.15 K. Vid härledning av ekvationer nödvändiga för att lösa uppgiften behöver du **inte** utgå från huvudsatser och definitioner, men utnyttjade samband skall motiveras.

Totalt: 6 p

**Uppgift 1 - Andra huvudsats-analys**

Process som tillförs värme vid två temp-nivåer, andel  $\alpha$  vid den högre temp-nivån

a) En energibalans ger:

$$0 = Q_{C1} + Q_{C2} + Q_H + W = Q_C + Q_H + W, \text{ vilket ger att } Q_H = -Q_C - W$$

En entropibalans ger att

$$0 = Q_H/T_H + Q_{C1}/T_{C1} + Q_{C2}/T_{C2} = (-Q_C - W)/T_H + (1-\alpha)Q_C/T_{C1} + \alpha Q_C/T_{C2}$$

vilket, efter omstuvning ger det sökta uttrycket.

b)  $T_H := 273.15K + 30K$        $T_{C2} := 273.15K$        $T_{C1} := (-25 + 273.15) \cdot K$

$$\alpha := \frac{120}{120 + 80} \quad \alpha = 0.6$$

$$Q_W(\alpha) := \frac{T_{C1}}{T_H \cdot \left[ 1 - \alpha \cdot \left( 1 - \frac{T_{C1}}{T_{C2}} \right) \right] - T_{C1}}$$

$$Q_W|\alpha = 6.47 \quad Q_W(0) = 4.512 \quad \frac{Q_W(0)}{Q_W|\alpha} = 0.697$$

Svar: Arbetet minskar med 30%

**Uppgift 2 - "Sprängkraft" vattenbehållare**

a) Deluppgiften handlar om att beräkna sluttilstånd efter en isokor (konstant volym) förändring. Initialt känner vi tryck, att det är jämvikt, och volymen ånga resp vätska. Vi börjar med att beräkna massan vatten+vattenånga.

Ur tabell (jämvikt 0,1 MPa):  $\rho_L := \frac{1}{0.001043} \cdot \frac{kg}{m^3}$        $\rho_V := \frac{1}{1.6939} \cdot \frac{kg}{m^3}$

$$m_{tot} := (0.1 \cdot \rho_L + 0.1 \cdot \rho_V) \cdot m^3 \quad m_{tot} = 95.936 kg \quad \underline{V} := \frac{0.2 \cdot m^3}{m_{tot}}$$

$$V = 2.085 \times 10^{-3} \frac{m^3}{kg} \quad \frac{1}{V} = 479.682 \frac{kg}{m^3}$$

Trycket ökar till 20 MPa, vi har nu att avgöra vilket tillstånd det motsvarar.

Vi känner volymiteten  $V$ , så den får vi jämföra med gas och vätskevolymiteter.

$$v_{L20} := 0.00204 \frac{m^3}{kg} \quad v_{V20} := 0.0059 \frac{m^3}{kg}$$

Vi ser att  $V$  ligger mellan gas- och vätskevolymiteten, vilket innebär att vi befinner oss i tvåfasområdet.

Då gäller att  $V = v_{L20}(1-q) + v_{V20}q$ , där  $q$  är ångfraktion

$$q := \frac{V - vL20}{vV20 - vL20} \quad q = 0.012$$

Då gäller också att temperaturen är lika med jämviktstemperaturen vid 20 MPa, vilken fås ur tabell som 365,75 C

Svar deluppgift a): Tillståndet är jämnt gas-vätska med ångfraktion 0,012 och temperatur 365,75C

b) Deluppgiften handlar om att beräkna maximalt arbete på omgivningen då behållaren plötsligt spricker. Lagg systemgränsen så att den hela tiden innehåller vatten/vattenånga (och inget annat). Då kommer systemets massa att vara konstant, men systemets volym förändras under processen. Vi kan försumma värmeutbyte med omgivningen.

Då ger en energibalans:

$$d(mU)/dt = dW/dt, \text{ vilket integrerat ger } W = m(\Delta U).$$

En entropibalans ger  $dS/dt = 0$ , dvs att S är konstant under expansionen.

Beräkna först vilket S vi har initialt (S för mättad vätska och ånga fås ur tabell)

$$SL20 := 4.0156 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad SV20 := 4.9315 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$S1 := SL20(1 - q) + SV20q \quad S1 = 4.026 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Ur tabell hämtar vi entropi för mättad vätska och ånga vid sluttillstånd (då P är 0,1 MPa)

$$SLend := 1.3028 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad SVend := 7.3589 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Vi ser att initialt S ligger mellan dessa, vilket innebär att vi fortfarande är i tvåfasområdet

$$q_{end} := \frac{S1 - SLend}{SVend - SLend} \quad q_{end} = 0.45$$

Ur tabell:

$$UL20 := 1786.41 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad UV20 := 2295.04 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$ULend := 417.4 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad UVend := 2505.55 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Nu har vi allt vi behöver för att kunna räkna ut arbetet

$$W := m_{tot} [ ULend \cdot (1 - q_{end}) + q_{end} \cdot UVend - [ UL20(1 - q) + q \cdot UV20 ] ]$$

$$W = -41.816 \text{ MJ}$$

b) Svar: Det uträttade arbetet är ca 42 MJ

### Uppgift 3 - Atkinson-cykel

Givna uppgifter

$$T1 := 350 \cdot \text{K} \quad \text{Kompressions\_kvot} := 10 \quad \text{Expansions\_kvot} := 13$$

$$\gamma := 1.34 \quad C_v := 23.8 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Antag

$$P1 := 100 \text{ kPa}$$

Punkt 2 Adiabats kompression från 1

$$V1 := \frac{R \cdot T1}{P1} \quad V2 := \frac{V1}{\text{Kompressions\_kvot}}$$

$$T2 := T1 \cdot \left( \frac{V1}{V2} \right)^{\gamma-1} \quad T2 = 783.55 \text{ K}$$

$$P2 := P1 \cdot \left( \frac{V1}{V2} \right)^{\gamma} \quad P2 = 2.239 \times 10^3 \text{ kPa}$$

Punkt 3 isokor värming från 2

$$V3 := V2 \quad \text{För att komma vidare behöver vi få fram } P3 - \text{"gå cykeln baklänges" för att få fram den.}$$

$$V4 := V3 \cdot \text{Expansions\_kvot}$$

Punkt 4 - isobar kylning från 4 till 1

$$P4 := P1 \quad T4 := \frac{V4 \cdot P4}{R} \quad T4 = 455 \text{ K}$$

Punkt 3 (forts) - adiabatisk expansion från 3 till 4

$$P3 := P4 \cdot \left( \frac{V4}{V3} \right)^{\gamma} \quad P3 = 3.19 \times 10^3 \text{ kPa}$$

$$T3 := \frac{P3 \cdot V3}{R} \quad T3 = 1.117 \times 10^3 \text{ K}$$

$$Q23 := C_v \cdot (T3 - T2) \quad Q23 = 7.926 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Punkt 4 (forts)

$$Q41 := \gamma \cdot C_v \cdot (T1 - T4) \quad Q41 = -3.374 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Första huvudsatsen ger

$$W := -Q23 - Q41 \quad W = -4.553 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\eta := \frac{-W}{Q23}$$

$$\eta = 0.574$$

Svar: Verkningsgraden är 57,4 %

## Kortfattade lösningsförslag till tentamen i Termodynamik 2010-08-26, uppgifterna 4 och 5

4.a) Sammansättningen (molbråket metanol) i vätskefasen är

$$x_2 = \frac{0.10}{0.10 + 0.40} = 0.20.$$

Den ideala blandningsentalpin är noll [Elliott/Lira s. 297], dvs  $\Delta_{\text{mix}}H = H^E + \Delta_{\text{mix}}H^{\text{is}} = 77.95 \text{ J mol}^{-1}$ . För systemet fås ( $n = 0.50 \text{ mol}$ )  $\Delta_{\text{mix}}\underline{H} = n\Delta_{\text{mix}}H \approx \mathbf{39.0 \text{ J}}$ .

Fria blandningsenergin [Elliott/Lira s. 358]:

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT(x_1 \ln \gamma_1 x_1 + x_2 \ln \gamma_2 x_2).$$

$T = 298.15 \text{ K}$ ,  $x_1 = 0.80$ ,  $x_2 = 0.20$ . För det ideala systemet är  $\gamma_i = 1$  vilket ger  $\Delta_{\text{mix}}G^{\text{is}} \approx -1240.4775 \text{ J mol}^{-1}$ . Via definitionen av  $G^E$  fås med i uppgiften givet  $G^E = 136.31 \text{ J mol}^{-1}$  att  $\Delta_{\text{mix}}G = G^E + \Delta_{\text{mix}}G^{\text{is}} \approx -1104.1675 \text{ J mol}^{-1}$ , dvs  $\Delta_{\text{mix}}\underline{G} = n\Delta_{\text{mix}}G \approx \mathbf{-552 \text{ J}}$ .

4.b) Uttrycket för fria blandningsenergin med Margules-approximationen:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}G &= RT(x_1 \ln \gamma_1 x_1 + x_2 \ln \gamma_2 x_2) \\ &= RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \\ &= \Delta_{\text{mix}}G^{\text{is}} + RT(x_1 A x_2^2 + x_2 A x_1^2). \end{aligned}$$

Vi kan skriva detta som [Elliott/Lira s. 364]

$$G^E = \Delta_{\text{mix}}G - \Delta_{\text{mix}}G^{\text{is}} = ARTx_1x_2(x_2 + x_1) = ARTx_1x_2.$$

Med  $G^E = 136.31 \text{ J mol}^{-1}$  och  $x_1 = 0.8$ ,  $x_2 = 0.2$  bestämmer vi Marguleskonstanten  $A = 0.343667$ . Aktivitetsfaktorerna vid  $x_2 = 0.2$  beräknas till  $\gamma_1 = 1.013842$ ,  $\gamma_2 = 1.246011$ . Från definitionen av aktivitet

$$a_i = \gamma_i x_i = \frac{P_i}{P_i^*}, \quad \text{kan partialtrycken bestämmas:}$$

$$P_1 = P_1^* x_1 \gamma_1 = 9.7 \text{ Pa}, \quad P_2 = P_2^* x_2 \gamma_2 = 4221.5 \text{ Pa},$$

dvs  $P = P_1 + P_2 \approx \mathbf{4.23 \text{ kPa}}$ . Molbråket metanol i ångfasen ges av ekvationen  $y_2 = P_2/P \approx \mathbf{0.998}$ .

5.) Molvolymen  $0.25 \text{ dm}^3$  ger trycket  $77.74 \text{ bar}$ , dvs inom giltighetsområdet. Arbetet fås via  $dW = -PdV$  där  $P = RT(V^{-1} + B_2V^{-2})$ . Integrationsgränser  $V_1 = 0.250 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ ,  $V_2 = 50.0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ .

$$\begin{aligned} W &= -RT \int_{V_1}^{V_2} (V^{-1} + B_2V^{-2}) dV = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} + RTB_2 \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \\ &\approx -13134.32 + 532.78 \approx -12601.54 \approx -\mathbf{12.6} \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Den inre energins volymberoende fås från den fundamentala ekvationen  $dU = TdS - PdV$  (1:a och 2:a HS samt reversibelt EC-arbete):

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

där  $V$ -derivatan av entropin via en Maxwellrelation ersatts med  $T$ -derivatan av trycket. Med  $P$  från virialekvationen fås

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V} + \frac{RB_2}{V^2} + \frac{RT}{V^2} \frac{dB_2}{dT},$$

vilket insatt i uttrycket för inre energis volymberoende ger

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{R}{V} + \frac{RB_2}{V^2} + \frac{RT}{V^2} \frac{dB_2}{dT} \right) - \left( \frac{RT}{V} + \frac{RTB_2}{V^2} \right) = \frac{RT^2}{V^2} \frac{dB_2}{dT}.$$

Integrera från  $V_1$  till  $V_2$ :

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = RT^2 \frac{dB_2}{dT} \int_{V_1}^{V_2} V^{-2} dV = -RT^2 \frac{dB_2}{dT} \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right),$$

vilket med insatta siffrvärden ger  $\Delta U \approx 588.33 \approx \mathbf{588} \text{ J mol}^{-1}$ .

Via 1:a HS,  $\Delta U = Q + W$ , fås  $Q \approx 588.33 - (-12601.54) \approx \mathbf{13.2} \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Entropiändringen ges av  $\Delta S = Q/T \approx \mathbf{44.2} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  eller (om  $Q$  saknas) via

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV = \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{R}{V} + \frac{RB_2}{V^2} + \frac{RT}{V^2} \frac{dB_2}{dT} \right) dV \\ &= R \ln \frac{V_2}{V_1} - R \left( B_2 + T \frac{dB_2}{dT} \right) \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \\ &\approx 44.053 - 4.68105 \cdot 10^{-5} \times (-3980) \approx \mathbf{44.2} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$