

TENTAMEN I TERMODYNAMIK för K2, Kf2 och TM2 (KVM091 och KVM090) 2011-10-18 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 β " 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.

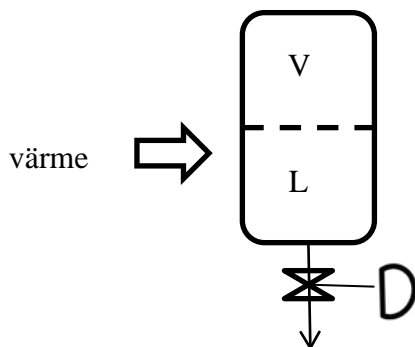
Senast kl. 09.30 kommer Lennart Vamling, ankn. 3021 eller Nikola Markovic, ankn. 3114, att första gången vara tillgänglig i skrivsalen.

Lösningar finns anslagna 2011-10-19 på Värmeteknik och maskinläras anslagstavla.

Tentamen kommer att rättas anonymt. Resultat meddelas via LADOK senast 2011-11-07

Granskning får ske 2011-11-07 och 2010-11-15, kl. 11.45-12.25 i Värmeteknik och maskinläras bibliotek.

1. En behållare med volymen $0,750 \text{ m}^3$ innehåller enbart vatten. Från början utgörs hälften av volymen av vätskefas (L) och hälften av ångfas (V). En ventil i botten av behållaren öppnas och vätska rinner långsamt ut. Behållaren värms precis så mycket att temperaturen hela tiden är $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Hur mycket värme har behövts tillföras till behållaren när hälften av den ursprungliga massan runnit ut? Du får anta att förloppet är så långsamt att faserna hela tiden är i jämvikt med varandra.



(6 p)

2. En liten värmepump använder uteluft som värmekälla och värmer sedan i sin tur inomhusluft. Till kompressorn tillförs ett arbete på 400 W. Kompressorns isentropverkningsgrad är 55 %. I värmepumpen används propan som arbetsmedium. Förångningen sker vid 0 °C och kondensationen vid 30 °C. Inloppstemperaturen för luftströmmen som värms är 20 °C. Hur stort behöver luftflödet vara (i kg/s) för att luftströmmens utloppstemperatur inte skall överskrida 27 °C? Arbetsmediet är något underkyldt (5 °C under mättnadstemperatur) ut från kondensorn och något överhettat (4 °C över mättnadstemperaturen) ut från förångaren. Du får anta att luft kan approximeras med idealgas med molvikten $29 \cdot 10^{-3}$ kg/mol och $C_p = 1006$ J/(kg K). (6 p)

Termodynamiska data för propan ges i nedanstående tabell:

P/MPa	T/°C	H/(kJ/kg)	S/(kJ/(kg K))	tillstånd
0,47446	-5	187,62806	0,95429	underkyld
0,47446	0	200,00000	0,95461	bubbelpunkt
0,47446	0	574,86610	2,37238	daggpunkt
0,47446	4	581,82910	2,39769	överhettad
1,07900	25	265,10799	0,95429	underkyld
1,07900	30	278,83335	0,95461	bubbelpunkt
1,07900	30	605,53710	2,34715	daggpunkt
1,07900	32	609,70202	2,36084	överhettad
1,07900	34	613,84830	2,37439	överhettad
1,07900	36	617,97895	2,38779	överhettad
1,07900	38	622,09661	2,40107	överhettad
1,07900	40	626,20364	2,41422	överhettad

3. En ”omvänd” gasturbin(Brayton)cykel kan användas som kylmaskin. Den består av följande delsteg:
- 1 → 2 Adiabatisk kompression (i kompressor)
 - 2 → 3 Isobar
 - 3 → 4 Adiabatisk expansion (i turbin)
 - 4 → 1 Isobar

$P_1 = 0,10$ MPa och $P_2 = 0,5$ MPa. Temperaturen in till kompressorn är -20 °C och den in till turbinen är 15 °C. Du får anta att arbetsmediet är luft som kan approximeras som idealgas med molvikten $29 \cdot 10^{-3}$ kg/mol och $C_p = 1004$ J/(kg K). COP för en kylmaskin definieras som

$$COP_C = \frac{\text{tillfört värme vid lägsta trycknivån}}{\text{tillfört arbete (netto)}}$$

- a) Vad blir cykelns COP_C om man antar att förloppen i kompressor och turbin är reversibla (förlustfria)? (5 p)
- b) Beräkna COP_C för teoretiskt bäst möjliga kylprocess där värmekällan (kylningen) har en konstant temperatur T_C och värme avges vid en konstant temperatur T_H . För att kunna jämföra med a): Sätt T_H till den lägsta temperaturen i steget 2 → 3 och T_C till den högsta i steget 4 → 1 (1 p)

(totalt 6 p)

4. a) En viss mängd CO(g) har volymen 3.00 dm³ vid trycket 1.00 bar och temperaturen 25.00°C. Hur stor blir ändringen i entropi, ΔS , och Gibbs fria energi, ΔG , om gasen värms till 100.00°C och samtidigt tillåts expandera till volymen 6.00 dm³? Du får betrakta CO(g) som en ideal gas med den konstanta värmekapaciteten $C_P = 7R/2$. Standardentropin (vid 1 bar) för CO(g) vid 25.00°C är $S^\circ = 197.67 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (3 p)

b) Inre energins isoterma volymsberoende kan relateras till entalpins isoterma tryckberoende via ekvationen,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T.$$

Härled sambandet ovan utgående från huvudsatser, definitioner och generella räkneregler för partiella derivator. (3 p)

Totalt: 6 poäng

5. a) Akrylnitril (2-propennitril, CH₂CHCN) är en viktig byggsten för framställning av syntetiska polymerer. Blandningar av akrylnitril (1) och klorobensen (2) har studerats vid totaltrycket 95.5 kPa [Vittal Prasad *et al. Fluid Ph. Equilib.* **268**, 130 (2008)]. För vätskesammansättningen $x_1 = 0.3002$ är jämviktstemperaturen vid rådande totaltryck 369.65 K och ångans sammansättning $y_1 = 0.7360$. Enligt den citerade artikeln ges de rena ämnenas ångtryck av $\ln P = A - B/(T + C)$ där P är i kPa, T i K och där A , B och C ges av

Ämne	A	B	C
Akrylnitril (1)	13.9079	2782.21	-51.15
Klorobensen (2)	14.0502	3295.12	-55.60

Beräkna $\Delta_{\text{mix}}G$ och $G^E = \Delta_{\text{mix}}G - \Delta_{\text{mix}}G^{\text{is}}$ från i uppgiften givna data. Funktionen G^E beskriver alltså hur fria blandningsenergin avviker från värdet för ett idealt system, där Raoult's lag gäller. Du får betrakta ångan som en ideal gas. (4 p)

b) Systemet etanol(1)/cyklohexan(2) är ett typexempel på ett system där ett polärt ämne blandats med ett opolärt. Från litteraturen finner man att vid $T = 318.15 \text{ K}$ och $x_1 = 0.4000$ är aktivitetsfaktorerna (med Raoult's lag som referens) $\gamma_1 = 1.964$, $\gamma_2 = 1.539$ och $\Delta_{\text{mix}}H = 866.8 \text{ J mol}^{-1}$. Beräkna $S^E = \Delta_{\text{mix}}S - \Delta_{\text{mix}}S^{\text{is}}$. (2 p)

Totalt: 6 poäng

kJ := 1000J
MJ := 1000kJ

Tentamen termodynamik KVM091 Förslag till lösning

Uppgift 1:

Glvet är att vi har en tank som innehåller 50/50 av vatten/vattenånga. Den värms så att temperaturen hela tiden är 250 C.

Sökt är hur mycket värme som behöver tillföras för att upprätthålla temperaturen när hälften av massan i tanken rinner ut i form av vätska.

En lämplig början är att ställa upp en energibalans för systemet tank. OBS!

Beteckningen Q här motsvarar E/Ls Q.

$$\frac{d}{dt}(m \cdot U) = - \left[\frac{d}{dt}(\text{mut}) \right] \cdot H_{ut} + \frac{d}{dt}Q$$

I och med att temperaturen i systemet är konstant och att vi hela tiden har jämvikt, så är även trycket och värdet på tillståndsfunktionerna (för resp fas) konstanta.

Det gör att vi kan integrera energibalansen över tiden från start (t0) till tiden då hälften av massan runnit ut t1. Det ger

$$\Delta(m \cdot U) = \text{mut} \cdot H_{ut} + Q \quad \text{där } Q \text{ är vår sökta energimängd.}$$

$m \cdot U$ kan vi beräkna som $mL \cdot UL + mV \cdot UV$, $H_{ut} = HL_{250C}$

Vi behöver nu vilken massa vi har i de båda faserna från början och till slut.

Volymiteterna tas ut tabell för jämvikt vid 250 C.

$$\text{Vol} := 0.75 \cdot \text{m}^3 \quad vL := 0.001252 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \quad vV := 0.0501 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

$$\text{VolL} := 0.5 \cdot \text{Vol} \quad mL0 := \frac{\text{VolL}}{vL} = 299.521 \text{kg}$$

$$\text{VolV} := .5 \cdot \text{Vol} \quad mV0 := \frac{\text{VolV}}{vV} = 7.485 \text{kg}$$

$$m_{\text{tot}0} := mV0 + mL0 = 307.006 \text{ kg}$$

Vi har alltså ca 307 kg från början i tanken, och vi tappar av hälften och har den andra hälften kvar.

$$m_{\text{tot}1} := m_{\text{tot}0} \cdot 0.5 = 153.503 \text{ kg}$$

Både massor och volymer skall stämma, det ger att $m_{\text{tot}1} = mL1 + mV1$ och att $\text{Vol} = mV1 \cdot vV + mL1 \cdot vL$. Det ger

$$mV1 := \frac{\text{Vol} - m_{\text{tot}1} \cdot vL}{vV - vL} = 11.419 \text{ kg}$$

$$mL1 := \frac{\text{Vol} - mV1 \cdot vV}{vL} = 142.084 \text{ kg}$$

Till sist behöver vi även inre energi och entalpi ur tabell för jämvikt 250 C

$$HL_{250C} := 1085.77 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad UL_{250C} := 1080.79 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad UV_{250C} := 2601.79 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Sätter vi in allt detta i energibalansen så får vi

$$Q := mL_1 \cdot UL_{250C} - mL_0 \cdot UL_{250C} + mV_1 \cdot UV_{250C} - mV_0 \cdot UV_{250C} + (mtot_0 - mtot_1) \cdot HL_{250C}$$

$$Q = 6.749 \cdot \text{MJ}$$

Svar: 6.7 MJ värme behöver tillföras.

Lösningförslag, Tenta termodynamik, 2011-10-18, uppgift 2

Sökt är den värmda inomhusluftens massflöde $\dot{m}_{innetluft}$. Indexeringen i lösningen följer figur 4.9 i Elliot & Lira.

Givna data:

$$C_{p,luft} = 1006 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

$$T_{1,luft} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{2,luft} = 27 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\eta = 0,55$$

$$\dot{W} = 400 \text{ W}$$

Värmebalans över kondensorn ger:

$$\dot{m}_{innetluft} \cdot C_{p,luft} \cdot (T_{2,luft} - T_{1,luft}) = -\dot{m}_{propan} \cdot (H_4 - H_3)$$

Energibalans över kompressorn ger massflödet av propan, där H_2 fås direkt ur tabell vid 4 graders överhettning. För isentropisk kompression från punkt 2 till 3 fås även H'_3 ur tabell (genom interpolation):

$$\begin{aligned} \dot{W} = \dot{m}_{propan} \cdot (H_3 - H_2) &= \left\{ \eta = \frac{H'_3 - H_2}{H_3 - H_2} \right\} = \dot{m}_{propan} \cdot \frac{H'_3 - H_2}{\eta} \rightarrow \dot{m}_{propan} \\ &= \frac{400}{(621048,6 - 581829,1)/0,55} = 0,00561 \text{ kg/s} \end{aligned}$$

Även H_3 fås ur balansen ovan; $H_3 = 653,13 \text{ kJ/kg}$.

I punkt 4 är flödet underkyllt 5 grader, dvs entalpin avläses vid $T=25^\circ\text{C}$; $H_4 = 265,10799 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$. Det sökta flödet fås sen ur balansen över kondensorn:

$$\dot{m}_{innetluft} = \frac{\dot{m}_{propan} \cdot (H_4 - H_3)}{-C_{p,luft} \cdot (T_{2,luft} - T_{1,luft})} = \frac{0,00561 \cdot (265107,99 - 653130)}{-1006 \cdot (27 - 20)} = \underline{0,31 \text{ kg/s}}$$

/Johan Isaksson

3. "Omvänd" gasturbin(Brayton)cykel – kylmaskin

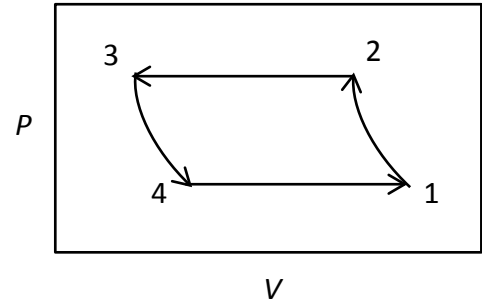
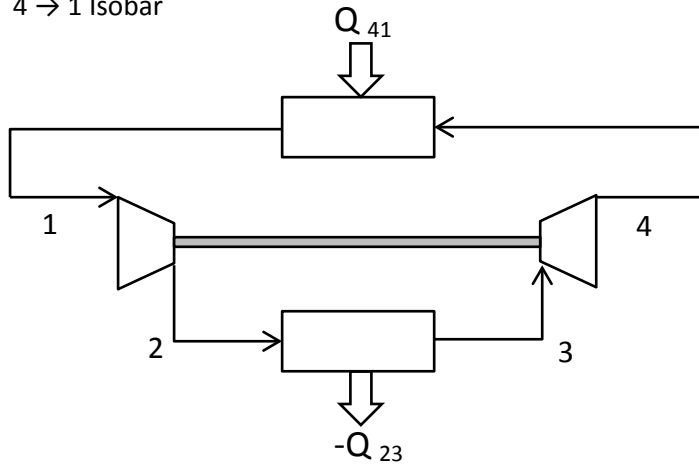
Delsteg:

1 → 2 Adiabatisk kompression (i kompressor)

2 → 3 Isobar

3 → 4 Adiabatisk expansion (i turbin)

4 → 1 Isobar



Givet:

$$P_1 = 0.10 \text{ MPa}, T_1 = -20 \text{ }^\circ\text{C} = 253.15 \text{ K}$$

$$P_2 = 0.5 \text{ MPa}$$

$$T_3 = 15 \text{ }^\circ\text{C} = 288.15 \text{ K}$$

$$M_{\text{luff}} = 29 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}, C_p = 1004 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$$

a) Beräkna $COP_C = \frac{\text{Tillfört värme vid lägsta trycknivån}}{\text{Tillfört arbete (netto)}}$, vid reversibla (förlustfria) steg i turb & komp.

1 → 2 Adiabatisk kompression (i kompressor)

$$W_{S,12} = \Delta H_{12} = C_p(T_2 - T_1)$$

Adiabatisk, reversibel kompression av en ideal gas (Eq 2.54):

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{R/C_p} = 253.15 \text{ K} \cdot \left(\frac{0.5 \text{ MPa}}{0.1 \text{ MPa}} \right)^{\frac{8.3143 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}}{(1004 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}} \cdot 29 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}})}} = 400.84 \text{ K}$$

$$\rightarrow W_{S,12} = 148.28 \text{ kJ/kg}$$

2 → 3 Isobar kylning

$$Q_{23} = \Delta H_{23} = C_p(T_3 - T_2) = 1004 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}} (288.15 - 400.84) \text{ K} = -113.14 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

3 → 4 Adiabatisk expansion (i turbin)

$$W_{S,34} = \Delta H_{34} = C_p(T_4 - T_3)$$

Adiabatisk, reversibel expansion av en ideal gas (Eq 2.54):

$$T_4 = T_3 \left(\frac{P_4}{P_3} \right)^{R/C_p} = 288.15 \text{ K} \cdot \left(\frac{0.1 \text{ MPa}}{0.5 \text{ MPa}} \right)^{\frac{8.3143 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}}{(1004 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}} \cdot 29 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}})}} = 181.98 \text{ K}$$

$$\rightarrow W_{S,34} = -106.60 \text{ kJ/kg}$$

4 → 1 Isobar värming

$$Q_{41} = \Delta H_{41} = C_p(T_1 - T_4) = 1004 \frac{J}{kg \cdot K} (253.15 - 181.98)K = 71.46 \frac{kJ}{kg}$$

→

$$COP_c = \frac{\text{Tillfört värme vid lägsta trycknivån}}{\text{Tillfört arbete (netto)}} = \frac{Q_{41}}{W_{s,12} + W_{s,34}} = \frac{71.46 \frac{kJ}{kg}}{148.28 \frac{kJ}{kg} + (-106.60 \frac{kJ}{kg})} = \underline{\underline{1.71}}$$

- b) Beräkna COP_c för teoretiskt bäst möjliga kylprocess där värmekällan (kylningen) har en konstant temperatur T_c och värme avges vid en konstant temperatur T_H .

$$T_H = \{\text{lägsta temperaturen i steget } 2 \rightarrow 3\} = T_3 = 288.15 \text{ K}$$

$$T_c = \{\text{högsta temperaturen i steget } 4 \rightarrow 1\} = T_1 = 253.15 \text{ K}$$

$$COP_c = \frac{T_c}{T_H - T_c} = \underline{\underline{7.2}}$$

Kortfattade lösningsförslag till tentamen i Termodynamik 2011-10-18, uppgifterna 4 och 5

4.a) Betrakta först entropin. Med $P_1 = 1.00$ bar, $V_1 = 3.00$ dm³, $T_1 = 298.15$ K, $V_2 = 6.00$ dm³, $T_2 = 373.15$ K fås entropiändringen per mol (ideal gas, $C_V = C_P - R = 5R/2$, oberoende av T) Elliott/Lira s. 101:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \approx 10.4272 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

$$\text{Ämnesmängden: } n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} \approx 0.1210 \text{ mol},$$

dvs $\Delta \underline{S} = n\Delta S \approx \mathbf{1.262}$ J K⁻¹. Eftersom gasen antas vara ideal och är vid trycket 1 bar gäller $S_1 = S^e = 197.67$ J K⁻¹ mol⁻¹, dvs per mol har vi $S_2 = S_1 + \Delta S \approx 208.097$ J K⁻¹ mol⁻¹. Definitionen av $G = H - TS$ ger:

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS),$$

Entalpin beror endast av T för en ideal gas (Elliott/Lira s. 52)

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = C_P(T_2 - T_1) = 2182.55 \text{ J mol}^{-1}.$$

Entropibidraget till ΔG ges av

$$\Delta(TS) = T_2 S_2 - T_1 S_1 = 18716.17 \text{ J mol}^{-1}, \quad \text{dvs}$$

$$\Delta \underline{G} = n\Delta G = n[\Delta H - \Delta(TS)] \approx \mathbf{-2001 \text{ J}}.$$

4.b) Första huvudsatsen (slutet system), $dU = dQ + dW$, andra huvudsatsen (reversibel process), $dS = dQ/T$, reversibelt EC-arbete, $dW = -PdV$, ger $dU = TdS - PdV$. Dividera med dV vid konstant T :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P. \quad (1)$$

I och med att entalpin $H = U + PV$ förekommer i det sökta sambandet tar vi fram den fundamentala ekvationen för dH (slutet system):

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP, \quad (2)$$

där vi utnyttjat resultatet för dU ovan. Division med dP (T konstant) ger

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V, \quad (3)$$

vilket kan skrivas

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T. \quad (4)$$

Multiplitera ekvationen ovan med $(\partial P/\partial V)_T$,

$$\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \quad (5)$$

där vi utnyttjat ekvation 5.16 i Elliott/Lira . Detta insatt i ekvation (1) ger

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \quad (6)$$

Q.E.D.

5.a) Vi börjar med att räkna ut de rena ämnenas ångtryck med den givna Antoine-ekvationen ($T = 369.65$ K): $P_1^* = 176.363$ kPa, $P_2^* = 35.088$ kPa. Aktivitetsfaktorerna fås via sambandet (Elliott/Lira s. 363)

$$a_i = \gamma_i x_i = \frac{P_i}{P_i^*},$$

där $P_i = y_i P_{\text{tot}}$. Vi finner

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \frac{95.5 \times 0.7360}{176.363 \times 0.3002} \approx 1.32758, \\ \gamma_2 &= \frac{95.5 \times (1 - 0.7360)}{35.088 \times (1 - 0.3002)} \approx 1.02677. \end{aligned}$$

Fria blandningsenergin blir (Elliott/Lira s. 358) ($x_2 = 1 - x_1 = 0.6998$)

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT[x_1 \ln(\gamma_1 x_1) + x_2 \ln(\gamma_2 x_2)] = -1559.706 \approx \mathbf{-1560} \text{ J mol}^{-1}.$$

Motsvarande ideala resultat fås då $\gamma_i = 1$: $\Delta_{\text{mix}}G^{\text{is}} = -1877.98$ J mol⁻¹, dvs $G^{\text{E}} \approx \mathbf{318}$ J mol⁻¹.

5.b) Beräkna G^{E} direkt (eller gör som i a-uppgiften):

$$G^{\text{E}} = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) = 1398.472 \text{ J mol}^{-1}.$$

Via sambandet $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ och definitionerna av $\Delta_{\text{mix}}G$, $\Delta_{\text{mix}}H$ och $\Delta_{\text{mix}}S$ fås $G^{\text{E}} = H^{\text{E}} - TS^{\text{E}}$ (där $H^{\text{E}} = \Delta_{\text{mix}}H$), dvs

$$S^{\text{E}} = \frac{H^{\text{E}} - G^{\text{E}}}{T} \approx \mathbf{-1.67} \text{ J K mol}^{-1}.$$