

## TENTAMEN I TERMODYNAMIK för K2, Kf2 och TM2 (KVM091 och KVM090) 2012-01-13 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  $\beta$ " 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. 15.00 kommer Lennart Vamling, ankn. 3021 eller Nikola Markovic, ankn. 3114, att första gången vara tillgänglig i skrivsalen.

Lösningar finns anslagna 2012-01-16 på Värmeteknik och maskinläras anslagstavla.

**Tentamen kommer att rättas anonymt.** Resultat meddelas via LADOK senast 2012-02-03

Granskning får ske 2012-02-07 kl. 11.45 - 12.25 och 2012-02-09, kl. 12.30 - 13.00 i Värmeteknik och maskinläras bibliotek.

---

1. Förbränningsmotorn i vanligt förekommande hybridbilar kan termodynamiskt beskrivas med följande cykel (kallas ibland Miller-cykeln):

- 1→2 Isentrop kompression
- 2→3 Isokor värmning
- 3→4 Isentrop expansion
- 4→5 Isokor kylning
- 5→1 Isobar kompression

Antag att  $P_1 = 150$  kPa,  $T_1 = 300$  K,  $V_1/V_2 = 9$ ,  $Q_{2\rightarrow 3} = 29,0$  kJ/mol och  $P_4 = 250$  kPa. Vad blir då cykelns termiska verkningsgrad?

Arbetsmediet kan approximeras med en ideal gas med  $C_v = 23,8$  J/(mol K) och  $\kappa = C_p/C_v = 1,35$

2. Ett ammoniakflöde på 10,0 mol/s skall komprimeras isotermt vid 373,0 K från 0,10 MPa till 5,00 MPa. Ammoniaks egenskaper för dessa förhållanden kan beskrivas med ekvationen  $P(V-b) = RT$ , där  $b = 3,730 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ . Vilket är det teoretiskt/termodynamiskt minsta arbete som behöver tillföras för att åstadkomma kompressionen? (6 p)  
Kommentar: Vid poängbedömningen av denna uppgift läggs vikt vid att använda samband motiveras och att deras ursprung redovisas. Som alternativ kan uppgiften lösas för idealgas. Då erhålls max 3 p.
3. Inneslutet i en cylinder med variabel volym har vi en blandning med 25 mol% n-pentan (ämne 1), 45 mol% n-hexan (ämne 2) och 30 mol % n-heptan (ämne 3). Ämnena är likartade, så man kan anta att de bildar en ideal blandning. Deras ångtryck ges av

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_{ref}}\right) = 10,422 - \frac{26799}{RT}$$

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_{ref}}\right) = 10,456 - \frac{29676}{RT}$$

$$\ln\left(\frac{P_3}{P_{ref}}\right) = 11,431 - \frac{35200}{RT}$$

där  $P_{ref} = 100 \text{ kPa}$ .

- Från början är allt i vätskefas och temperaturen är 356 K. Om vi ser till att hålla temperaturen konstant, till vilket värde behöver vi då sänka trycket för att en första gasbubbla skall bildas och vilken sammansättning har gasen i denna bubbla? (2 p)
  - Hur mycket ytterligare (till vilken nivå) behöver vi som minst sänka trycket för att allt skall bli gasfas? Temperaturen hålls fortfarande på samma värde som i a). (1 p)
  - Antag nu att vi istället håller trycket konstant vid 101,3 kPa och att allt från början är i vätskefas. Till vilken temperatur behöver vi värma för att den första bubblan skall bildas, och vilken sammansättning har den? (3 p)
- Kommentar: Lämpliga approximationer får göras med kommentar om deras giltighet. Om iterativ lösning krävs för någon av deluppgifterna, så räcker det att redovisa maximalt 3 iterationer.

(totalt 6 p)

4. Beräkna molentropin vid 1 bar för gasformig bensen,  $C_6H_6(g)$ , vid 298.15 K med hjälp av följande data.

1. Värmekapaciteten vid 10.00 K och trycket 1 bar har för fast bensen bestämts till  $C_P = 1.48 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .
2. Mellan 10.00 K och 278.6 K beskrivs värmekapaciteten för  $C_6H_6(s)$  väl av uttrycket ( $T$  i K,  $C_P$  i  $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )  $C_P = a + bT + cT^2 + dT^3$  där  $a = -7.63205$ ,  $b = 1.01582$ ,  $c = -0.00548613$  och  $d = 0.0000132363$ .
3. Vid 278.6 K och 1 bar smälter bensen med smältentalpin  $9.803 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
4.  $C_6H_6(l)$  vid rumstemperatur och 1 bar har  $C_P \approx 136.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .
5. Vid 298.15 K har  $C_6H_6(l)$  ångbildningsentalpin  $33.83 \text{ kJ mol}^{-1}$  och mättningsstrycket 0.1216 bar.

Totalt: 6 poäng

5. a) Härled utgående från huvudsatser, definitioner och generella räkneregler för partiella derivator sambandet

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

Ekvationen ovan gäller generellt för ett slutet system. Visa också explicit att den gäller för en ideal gas. (3 p)

b) Det generella uttrycket för  $P$  ovan är formellt viktigt, men används vanligen inte när trycket skall beräknas i praktiska sammanhang. För etanol i jämvikt med sin egen ånga,  $C_2H_5OH(l) \rightleftharpoons C_2H_5OH(g)$ , gäller vid 298.15 K följande termodynamiska data ( $P^\circ = 1 \text{ bar}$ ):

	$C_2H_5OH(l)$	$C_2H_5OH(g)$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-277.69	-235.10
$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	160.70	282.70
$C_P^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	111.46	65.44

Utnytta informationen i tabellen ovan för att beräkna ett så noggrant värde som möjligt för etanols jämviktsångtryck vid  $70.00^\circ\text{C}$ . (3 p)

Totalt: 6 poäng

## Lösningförslag Termodynamik 2012-01-13

Definitioner:  $\text{kJ} := 1000\text{J}$        $\text{kPa} := 1000\text{Pa}$   
 $\text{R} := 8.3143 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$        $\text{MJ} := 1000\text{kJ}$

### Uppgift 1 - Miller-cykel

Givna uppgifter

$$\begin{aligned} T1 &:= 300\text{K} & \text{Kompressions\_kvot} &:= 9 & P1 &:= 150\text{kPa} \\ \gamma &:= 1.35 & C_v &:= 23.8 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} & Q_{23} &:= 29 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ P4 &:= 250\text{kPa} & P5 &:= P1 \end{aligned}$$

Punkt 2    Adiabatisk kompression från 1

$$\begin{aligned} V1 &:= \frac{R \cdot T1}{P1} & V2 &:= \frac{V1}{\text{Kompressions\_kvot}} \\ T2 &:= T1 \cdot \left(\frac{V1}{V2}\right)^{\gamma-1} & T2 &= 647.301\text{K} \\ P2 &:= P1 \cdot \left(\frac{V1}{V2}\right)^{\gamma} & P2 &= 2.913 \times 10^3 \cdot \text{kPa} \end{aligned}$$

Punkt 3    isokor värmning från 2

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

$$\begin{aligned} \Delta T &:= \frac{Q_{23}}{C_v} = 1.218 \times 10^3 \text{K} & T3 &:= T2 + \Delta T = 1.866 \times 10^3 \text{K} \\ P3 &:= \frac{R \cdot T3}{V3} = 8.396 \times 10^3 \cdot \text{kPa} & \frac{P3}{P4} &= 33.584 \end{aligned}$$

Punkt 4 - isentrop expansion från 3

$$\begin{aligned} V4 &:= V3 \cdot \left(\frac{P3}{P4}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = 0.025 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} & T4 &:= \frac{P4 \cdot V4}{R} = 750.236 \text{K} & \frac{V4}{V3} &= 13.504 \end{aligned}$$

Punkt 5 - isobar kylning från 5 till 1 och isokor expansion från 4

$$\begin{aligned} P5 &:= P1 & V5 &:= V4 & T5 &:= \frac{P5 \cdot V5}{R} = 450.141 \text{K} \\ Q_{51} &:= \gamma \cdot C_v \cdot (T1 - T5) = -4.824 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} & Q_{45} &:= C_v \cdot (T5 - T4) = -7.142 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Första huvudsatsen ger

$$\underline{W} := -Q_{23} - Q_{51} - Q_{45} \quad W = -17.034 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\eta := \frac{-W}{Q_{23}} = 0.587$$

**Svar: Cykelns termiska verkningsgrad är 59%**

## Uppgift 2

Givet

$$n := 10 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{s}} \quad \underline{T} := 373 \cdot \text{K} \quad \underline{P1} := 0.10 \cdot \text{MPa} \quad \underline{P2} := 5 \cdot \text{MPa}$$

$$b := 3.73 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Den givna ekvationen kan skrivas på formen  $Z \equiv 1 + \frac{b \cdot P}{R \cdot T}$

Det betyder att den är på formen  $Z=Z(P,T)$ , vilket gör att ekvationerna 7.31 resp 7.32 är lämpliga för att beräkna för realgas - med givna T och P. Alternativt kan sambanden på pärmens insida användas, dvs  $dS(T,P)=$  och  $dH(T,P)=$   
I detta fall där b är konstant, så fås

$$\underline{H} - \underline{H}_{ig} \equiv P \cdot b \quad \underline{S} - \underline{S}_{ig} \equiv 0$$

En entropibalans ger  $0 \equiv n \cdot S_1 - n \cdot S_2 + \frac{Q}{T} + S_{gen}$

I "bästa fall är  $S_{gen} = 0$ , vilket ger att  $Q \equiv T \cdot n \cdot \Delta S$

$$\Delta S := \underline{\Delta S}_{ig} \quad \underline{\Delta S}_{ig} := -R \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -32.526 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$Q := n \cdot T \cdot \Delta S_{ig} = -121.321 \cdot \text{kW}$$

En energibalans ger  $0 \equiv n \cdot H_{in} - n \cdot H_{ut} + Q + \text{Work}$

$\Delta H_{ig} = 0$ , vilket medför  $\Delta H := b \cdot (P_2 - P_1) = 182.77 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol}}$

Det ger  $\text{Work} := n \cdot \Delta H - Q$

$$\text{Work} = 123.149 \cdot \text{kW}$$

Svar: 123 kW arbete behöver minst tillföras för att klara komprimeringen.

## Uppgift 3 -

Givet:

$$z := \begin{pmatrix} 0.25 \\ 0.45 \\ 0.3 \end{pmatrix} \quad a := \begin{pmatrix} 10.422 \\ 10.456 \\ 11.431 \end{pmatrix} \quad \underline{b} := \begin{pmatrix} 26799 \\ 29676 \\ 35200 \end{pmatrix} \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$P_{ref} := 100 \cdot \text{kPa}$$

$$P_{sat}(T) := \exp\left(a - \frac{b}{R \cdot T}\right) \cdot P_{ref} \quad \text{tjämvt} := 356 \cdot \text{K}$$

$$P_{sat}(\text{tjämvt}) = \begin{pmatrix} 3.927 \times 10^5 \\ 1.537 \times 10^5 \\ 6.304 \times 10^4 \end{pmatrix} \text{Pa} \quad R = 8.314 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$P_{sata} := P_{sat}(\text{tjämvt})$$

$$\text{a) } x := z \quad P_{bub} := x^T \cdot P_{sata} \quad P_{bub} = 1.863 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$y := \overrightarrow{\left(x \cdot \frac{P_{sata}}{P_{bub}}\right)} \quad y = \begin{pmatrix} 0.527 \\ 0.371 \\ 0.102 \end{pmatrix}$$

$$\text{b) } \underline{y} := z \quad P_{dagg} := \frac{1}{y^T \cdot \left(\frac{1}{P_{sata}}\right)} \quad P_{dagg} = 1.202 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$\text{c) } P := 101.3 \cdot \text{kPa}$$

Lösningsgång: Gissa en temperatur, beräkna resulterande y, kolla vad summa yi blir. Om summan är mindre än 1, gissa högre temp.

$$\underline{T1} := 333 \cdot \text{K}$$

$$y := \overrightarrow{\left(x \cdot \frac{P_{sat}(T1)}{P}\right)} \quad y_{sum} := \sum y = 0.942$$

För lågt, gissa nytt, högre T

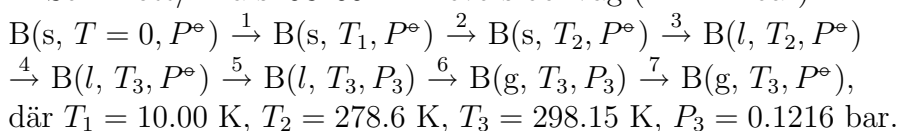
$$\underline{T2} := 334.92 \cdot \text{K}$$

$$\underline{y} := \overrightarrow{\left(x \cdot \frac{P_{sat}(T2)}{P}\right)} \quad \underline{y}_{sum} := \sum y = 1 \quad \text{OK}$$

$$y = \begin{pmatrix} 0.548 \\ 0.363 \\ 0.088 \end{pmatrix}$$

## Kortfattade lösningsförslag till tentamen i Termodynamik 2012-01-13, uppgifterna 4 och 5

4. Se Elliott/Lira s. 98–99. En reversibel väg ( $P^\circ = 1$  bar):



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

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

$$\Delta S_1 = \int_0^{T_1} \frac{C_p}{T} dT = \frac{C_p(T_1)}{3} \approx 0.493 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

2. Värmning av fast bensen från  $T_1$  till  $T_2$ :

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{a + bT + cT^2 + dT^3}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{a}{T} + b + cT + dT^2 \right) dT = \\ & a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{d}{3} (T_2^3 - T_1^3) \approx 130.224 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

3. Fasomvandling vid jämvikt vid  $T_2$ :  $\Delta S_3 = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_2} \approx 35.187 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

4. Värmning av vätskeformig bensen från  $T_2$  till  $T_3$ :  $\Delta S_4 = \int_{T_2}^{T_3} \frac{C_p(l)}{T} dT = C_p(l) \ln \frac{T_3}{T_2} \approx 9.230 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

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

6. Fasomvandling vid jämvikt vid  $T_3$ :  $\Delta S_6 = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_3} \approx 113.466 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

7. Tryckändring med idealgasantagande:  $\Delta S_7 = -R \ln \frac{P^\circ}{P_3} \approx -17.519 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

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

$$S^\circ = \sum_{i=1}^7 \Delta S_i \approx \mathbf{271 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.$$

Resultatet är i god överensstämmelse med litteraturdata:  $269.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

**5.a)** Utgå från 1:a huvudsatsen för ett slutet system, utnyttja  $dW = -PdV$  (reversibelt EC-arbete) samt  $dS = dQ/T$  (2:a huvudsatsen, reversibel process, slutet system):  $dU = dQ + dW = TdS - PdV$ .

Definitionen av Helmholtz funktion  $A = U - TS$  ger  $dA = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV$ . Dividera med  $dV$  vid konstant  $T$ :

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

Q.E.D.

För en idealgas gäller att  $U = U(T)$ , dvs

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

Konstant  $T$  för en idealgas innebär att entropiändringen ges av (Elliott/Lira s. 94)

$$S(V) = S(V^i) + R \ln(V/V^i) = S(V^i) - R \ln V^i + R \ln V, \quad (2)$$

$$dS/dV = R/V = P/T, \quad (3)$$

där den sista likheten följer av idealgaslagen  $PV = RT$ . Detta resultat insatt i (1) visar att sambandet gäller för en idealgas.

**5.b)** Utnyttja  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ ,  $K \approx P/P^\circ$ , där vi utnyttjar att aktiviteten för rena kondenserade faser kan approximeras till 1 och att fugaciteten kan approximeras med trycket. Vid 298.15 K:

$$\Delta H^\circ = -235100 - (-277690) = 42590 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 282.70 - 160.70 = 122.00 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta C_P^\circ = 65.44 - 111.46 = -46.02 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Räkna om entalpi- och entropiändringarna (ideal gas, isobar temperaturändring  $T_1 = 298.15 \text{ K} \rightarrow T_2 = 343.15 \text{ K}$ ). Antag att  $\Delta C_P$  är  $T$ -oberoende:

$$\Delta H^\circ(T_2) = \Delta H^\circ(T_1) + \Delta C_P^\circ(T_2 - T_1) \approx 40519.1 \text{ J mol}^{-1},$$

$$\Delta S^\circ(T_2) = \Delta S^\circ(T_1) + \Delta C_P^\circ \ln \frac{T_2}{T_1} \approx 115.531 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Beräkna  $\Delta G^\circ$  för processen vid 343.15 K:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \approx 874.663 \text{ J mol}^{-1}.$$

Utnyttja nu  $\Delta G^\circ = -RT \ln P/P^\circ \implies P \approx \mathbf{0.736}$  bar, i ganska god överensstämmelse med litteraturvärdet (0.723 bar).