

TENTAMEN I TERMODYNAMIK för K2, Kf2 och TM2 (KVM091 och KVM090) 2013-08-21 kl. 14.00 - 18.00

Hjälpmiddel: Kursböckerna "Elliott-Lira: Introductory Chemical Engineering Thermodynamics" inklusive utdelat "Komplettering av föreläsningmaterial" (13 sidor) 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 föreläsninganteckningar 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 2013-08-22 på Värmeteknik och maskinläras anslagstavla.

Tentamen kommer att rättas anonymt. Resultat meddelas via LADOK senast 2013-09-09

Granskning får ske 2013-09-10 kl. 12.00 - 12.30 och 2013-09-17, kl. 12.00 - 12.30 i Värmeteknik och maskinläras bibliotek. Därefter kan tentor hämtas ut från Energi och miljöstentamensexpedition, EDIT-huset, plan 3, ingång Maskingränd, rum 3434A (öppet mån-fre 12.30-14.30)

-
1. För en ny frysanläggning överväger man att använda propan som arbetsmedium. Kylbehovet (=det i förångaren tillförda värmets) är 1000 kW. Frysanläggningen är utformad som en standard kylcykel med mättad gas ut från förångaren och mättad vätska ut från kondensorn. Förångningstemperaturen är $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ och kondenseringstrycket är 1,0 MPa. Kompressorns isentropverkningsgrad är 70 %.
 - a) Hur stort blir volymflödet (m^3/s) i kompressorinloppet?
 - b) Hur stort arbete (kW) behöver tillföras i kompressorn?Data för propans egenskaper kan hämtas från **bifogat diagram**.

(6 p)
 2. Vi har en välisolerad tank på $1,0\text{ m}^3$ som innehåller luft med trycket 100 kPa vid temperaturen 300 K. Vi har också tillgång till tryckluft med temperaturen 292 K och trycket 900 kPa. Vad blir den slutliga temperaturen i tanken om vi kopplar in tryckluften till den? Luft får anses vara en idealgas med $C_p = 29,3\text{ J}/(\text{mol K})$.

(6 p)

3. Modeller för aktivitetsfaktorer är ofta baserade på uttryck för Gibbs excess-energi. Ett sådant exempel är en variant av Scatchard-Hildebrands teori:

$$G^E = \Phi_1 \Phi_2 [(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2k_{12}\delta_1\delta_2](x_1V_1 + x_2V_2)$$

där $\Phi_i = \frac{x_i V_i}{x_1 V_1 + x_2 V_2}$, δ_i är en "löslighetsparameter"

och V_i volym/mol för ämne i.

- a) Visa att för denna teori så kan aktivitetsfaktorerna uttryckas som

$$\ln(\gamma_1) = \frac{V_1}{RT} \Phi_2^2 [(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2k_{12}\delta_1\delta_2] \quad \ln(\gamma_2) = \frac{V_2}{RT} \Phi_1^2 [(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2k_{12}\delta_1\delta_2]$$

Det räcker att redovisa härledningen för ett av uttrycken.

(2 p)

- b) Använd modellen för att beräkna vad trycket och gasfas-sammansättningen blir för en blandning av metanol (ämne 1) och vatten (ämne 2) vid temperaturen 298,15 K om molandelen av ämne 1 i vätskefasen är 0,60! Givet är att

$$\delta_1 = 29,66 \cdot 10^3 \sqrt{J/m^3}, \quad V_1 = 40 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol} \quad \text{och} \quad P_1^{\text{sat}} = 16,8 \text{ kPa}, \quad k_{12} = -0,095$$

samt att $\delta_2 = 47,86 \cdot 10^3 \sqrt{J/m^3}$. Gasfasen får anses vara ideal.

(4 p)

Totalt (6 p)

4. a) Visa utgående från huvudsatser, definitioner och generella räkneregler för partiella derivator, att ändringen i Gibbs funktion vid en isobar temperaturändring $T_1 \rightarrow T_2$ ges av

$$\Delta G = -S_1(T_2 - T_1) - \int_{T_1}^{T_2} \left(\int_{T_1}^T \frac{C_P(T)}{T} dT \right) dT. \quad (3 \text{ p})$$

b) Visa att uttrycket ovan för ett ämne med konstant värmekapacitet kan skrivas

$$\Delta G = (C_P - S_1)(T_2 - T_1) - C_P T_2 \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (1 \text{ p})$$

c) Beräkna ändringen i Gibbs och Helmholtz funktioner (ΔG och ΔA) för en mol neon betraktad som en ideal gas med $C_P = 5R/2$ vars temperatur **och** tryck ändras från $T_1 = 298.15 \text{ K}$, $P_1 = 1.000 \text{ bar}$ ($S_1 = 146.33 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) till $T_2 = 398.15 \text{ K}$, $P_2 = 0.6677 \text{ bar}$.

(2 p)

Totalt: 6 poäng

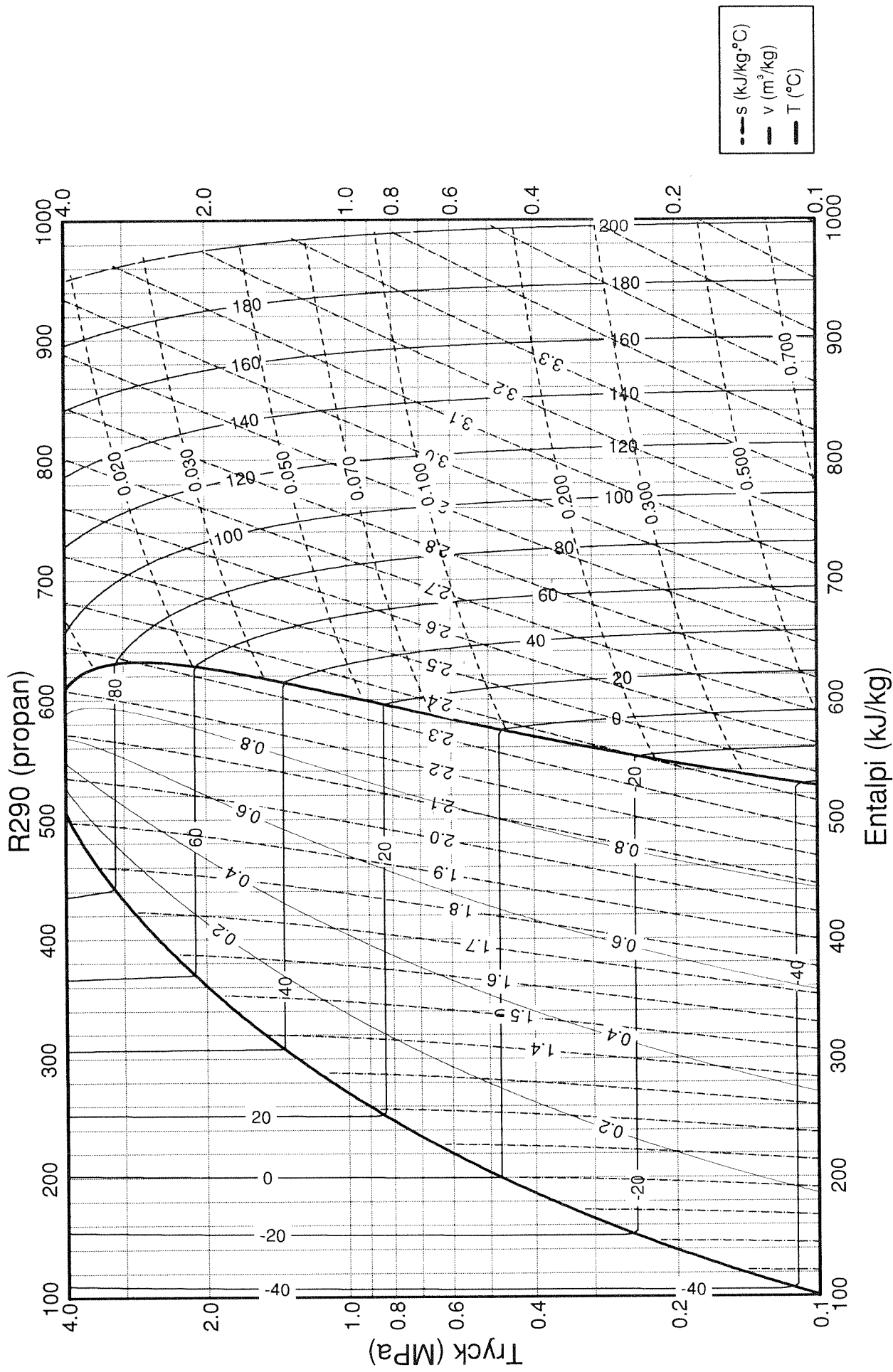
5. a) Normala kokpunkten (dvs vid ett omgivande tryck av en atmosfär, 1 atm) för metanol, CH_3OH (molmassa $32.042 \text{ g mol}^{-1}$), är 337.7 K . Under dessa betingelser är ångans molvolym $0.02623 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Beräkna med hjälp av denna information kompressibilitetsfaktorn, Z , för ångan samt uppskatta med hjälp av tillståndsekvationen $PV = RT + B(T)P$ andra virialkoefficienten, B , fugacitetskoefficienten, φ , och isoterma kompressibiliteten, κ_T , för ångan. (3 p)

b) Data i tabellen nedan gäller för jämvikten $\text{CH}_3\text{OH}(l) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(g)$.

T/K	460.000	465.000	470.000
P/bar	31.13331	34.37514	37.87545

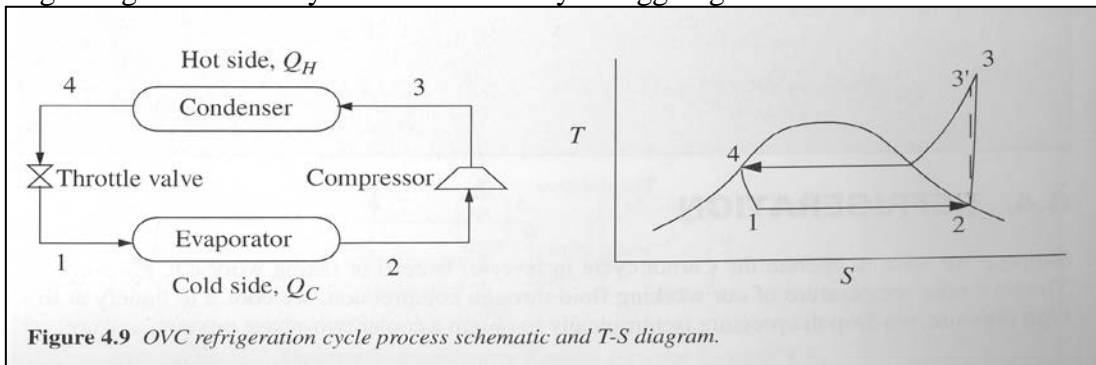
Vid temperaturen 465 K har vätskan densiteten 569.93 kg m^{-3} och ångan densiteten 44.315 kg m^{-3} . Beräkna med hjälp av i uppgiften givna data metanols ångbildningsentalpi, $\Delta_{\text{vap}}H$, vid 465 K . (3 p)

Totalt: 6 poäng



Tal 1, Tenta 2013-08-21

En kylmaskin kräver värme till förångaren och avger värme från kondensorn. Med andra ord är det värmebehovet till förångaren som kan användas för att kyla någon slags omgivning. I detta fall kylar vi luften i en frysanläggning.



Sökt

$T_1 = T_2 = -20 \text{ }^\circ\text{C}$
 $Q_C = 1000 \text{ kW}$
 $\eta' = 70\%$ (kompressorn)

0

Lösning

Ur diagram

$H_2 = 552 \text{ kJ/kg}$ (mättad ånga)
 $H_{3'} = 619 \text{ kJ/kg}$ (isentalt till P_4)
 $H_4 = H_1 = 272 \text{ kJ/kg}$ (mättad vätska, isentalp stypning)
 $v_2 = 0,19 \text{ m}^3/\text{kg}$

$$m = Q_C / (H_2 - H_1) = 3,5714 \text{ kg/s}$$

$$\eta' = (H_{3'} - H_2) / (H_3 - H_2)$$

$$(H_3 - H_2) = (H_{3'} - H_2) / \eta' = 95,7 \text{ kJ/kg}$$

$$W = m \cdot (H_3 - H_2) = \mathbf{341,84 \text{ kW}}$$

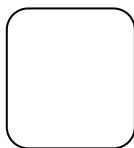
$$V = m \cdot v : \mathbf{0,67857 \text{ m}^3/\text{s}}$$

Tal 2, Tenta 2013-08-21

Tillstånd:

1 = före fyllning

2 = efter fyllning



Tryckluft (in)

$$P_{in} = 900 \text{ kPa}$$

$$T_{in} = 292 \text{ K}$$

Tank med luft:

$$\underline{V} = 1 \text{ m}^3$$

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

$T_2 =$ eftersökt

$$P_1 = 100 \text{ kPa}$$

$$P_2 = 900 \text{ kPa}$$

$$C_p \text{ för luft} = 29,3 \text{ J/(mol K)}$$

Energibalans

$$dnU = dn \cdot H_{in}$$

$$\text{Integreras} \rightarrow \Delta(nU) = n_{in} \cdot H_{in}$$

$$\text{Utveckla} \rightarrow n_2 U_2 - n_1 U_1 = (n_2 - n_1) \cdot H_{in} \quad (\text{ekv 1})$$

$$n_1 = P_1 \underline{V} / RT_1 = 40,1 \text{ mol}$$

$$n_2 = P_2 \underline{V} / RT_2 = 108245 / T_2 \text{ mol}$$

$$U_1 = H_1 - P_1 V_1 = C_p \cdot T_1 - R \cdot T_1 = 6295,7 \text{ J/mol}$$

$$U_2 = H_2 - P_2 V_2 = C_p \cdot T_2 - R \cdot T_2 = (C_p - R) \cdot T_2 = 20,986 \cdot T_2 \text{ J/mol}$$

$$H_{in} = C_p \cdot T_{in} = 8555,6 \text{ J/mol}$$

Sätt in komponenter i ekv 1:

$$108245 / T_2 \cdot T_2 \cdot 20,986 - 252396 = (108245 / T_2 - 40,1) \cdot 8555,6$$

$$\text{Lös ut } T_2 \rightarrow T_2 = 392,05 \text{ K}$$

Uppgift 3 - lösningsförslag

$$\text{kPa} := 1000 \cdot \text{Pa}$$

a) Givet är en ekvation för G^E och vi skall utgående från den komma fram till ett uttryck för aktivitetsfaktorena.

Vi utgår då från sambandet E/L 11.28:

$$\frac{d}{dn_1} (n \cdot G^E) = RT \cdot \ln(\gamma_i)$$

Genom att använda att i det givna uttrycket ersätta x_i med n_i/n och derivera, så erhålls det sökta uttrycket.

b) Sökt är y och P , givna data är

$$P1\text{sat} := 16.8 \cdot \text{kPa}$$

$$P2\text{sat} := 3.17 \cdot \text{kPa} \quad \text{ur tabell för vatten vid 25 C}$$

$$T := 298.15 \cdot \text{K}$$

$$x1 := 0.6$$

$$x2 := 1 - x1$$

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

$$\delta1 := 29.66 \cdot 10^3 \cdot \sqrt{\frac{\text{J}}{\text{m}^3}}$$

$$V1 := 40 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$k12 := -0.095$$

$$\delta2 := 47.86 \cdot 10^3 \cdot \sqrt{\frac{\text{J}}{\text{m}^3}}$$

$$V2 := 18 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

ur tabell för vatten vid 25 C fås densitet, räknas sedan om mha molvikt

Vi använder Scatchards-Hildebrands teori för att skatta aktivitetsfaktorer

För den så behöver vi "Volymfraktioner" Φ

$$\Phi1 := \frac{x1 \cdot V1}{x1 \cdot V1 + x2 \cdot V2} = 0.769 \quad \Phi2 := 1 - \Phi1 = 0.231$$

$$\gamma1 := \exp \left[\frac{V1}{R \cdot T} \cdot \Phi2^2 \cdot [(\delta1 - \delta2)^2 + 2 \cdot k12 \cdot \delta1 \cdot \delta2] \right] = 1.054$$

$$\gamma2 := \exp \left[\frac{V2}{R \cdot T} \cdot \Phi1^2 \cdot [(\delta1 - \delta2)^2 + 2 \cdot k12 \cdot \delta1 \cdot \delta2] \right] = 1.303$$

Vid dessa låga tryck kan Raoult's modifierade lag anses gälla.

Det ger (E/L ekv):

$$P := \gamma1 \cdot x1 \cdot P1\text{sat} + \gamma2 \cdot x2 \cdot P2\text{sat} = 12.279 \text{ kPa}$$

$$y1 := \gamma1 \cdot x1 \cdot \frac{P1\text{sat}}{P} = 0.865 \quad y2 := 1 - y1 = 0.135$$

Svar: Trycket blir 12,3 kPa och gasfasen innehåller 87 % metanol och 13 % vatten.

Kortfattade lösningsförslag till tentamen i Termodynamik 2013-08-21, uppgifterna 4 och 5

4.a) Första huvudsatsen slutet system $dU = dQ + dW$, andra huvudsatsen (reversibel process) $dS = dQ/T$ och reversibelt EC-arbete $dW = -PdV$ ger $dU = TdS - PdV$. Via definitionen av G fås

$$\begin{aligned} dG &= d(H - TS) = dH - TdS - SdT = d(U + PV) - TdS - SdT \\ &= \underbrace{TdS - PdV + PdV + VdP}_{dH=TdS+VdP} - TdS - SdT = -SdT + VdP. \end{aligned}$$

För en isobar process ($dP = 0$) gäller alltså

$$\Delta G = - \int_{T_1}^{T_2} S(T) dT.$$

Entropins isobara temperaturberoende fås via entalpin (se ovan):

$$C_P \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \implies S(T) = S(T_1) + \int_{T_1}^T \frac{C_P(T)}{T} dT,$$

vilket insatt ovan direkt ger det önskade uttrycket.

4.b För ett ämne med konstant C_P gäller

$$S(T) = S_1 + C_P \ln \frac{T}{T_1}, \quad \text{vilket medför}$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= -S_1(T_2 - T_1) - C_P \int_{T_1}^{T_2} \ln \frac{T}{T_1} dT = -S_1(T_2 - T_1) - C_P \left[T \ln \frac{T}{T_1} - T \right]_{T_1}^{T_2} \\ &= -S_1(T_2 - T_1) - C_P \left(T_2 \ln \frac{T_2}{T_1} - T_2 - T_1 \ln \frac{T_1}{T_1} + T_1 \right) \\ &= (C_P - S_1)(T_2 - T_1) - C_P T_2 \ln \frac{T_2}{T_1}. \end{aligned}$$

4.c Det isobara bidraget ($P = P_1$) fås direkt vi den givna ekvationen: $\Delta G(P_1) \approx -14948.07 \text{ J mol}^{-1}$. Det isoterma bidraget ($T = T_2$) ges för en ideal gas av

$$\Delta G(T_2) = RT_2 \ln \frac{P_2}{P_1} \approx -1337.13 \text{ J mol}^{-1},$$

vilket totalt ger $\Delta G = -16285.2 \approx -16.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Från definitionerna av A , H och G fås

$$A = U - TS = H - PV - TS = G - PV.$$

För en ideal gas gäller $PV = RT$ dvs $\Delta A = \Delta G - R\Delta T \approx -17.1 \text{ kJ mol}^{-1}$.

5.a) Enligt definition fås direkt ($P = 101325 \text{ Pa}$) $Z = PV/RT \approx 0.9466$. Virialekvationen ger $B = V - RT/P \approx -0.00148 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Resultatet är inte mer än måttligt bra beroende på att tredje termen bidrar till virialutvecklingen, $Z = 1 + B/V + C/V^2$. Det är dock en rimlig approximation av $B + C/V \approx -0.00136 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ enligt R.D. Goodwin [J. Phys. Chem. Data **16**, 799 (1987)]. Fugacitetsfaktorn beräknas via (med $Z = 1 + BP/RT$)

$$\ln \varphi = \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP = \frac{B}{RT} \int_0^P dP = \frac{BP}{RT},$$

$$\varphi = \exp\left(\frac{BP}{RT}\right) \approx 0.9480.$$

Från definitionen av κ_T med $V = RT/P + B(T)$ fås

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{RT}{VP^2} \approx 1.04 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}.$$

5.b) Utnyttja Clapeyrons ekvation:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}, \quad \Delta H = T(V^V - V^L) \frac{dP}{dT},$$

Derivatan dP/dT kan uppskattas med hjälp av de givna jämviktspunkterna. De tre punkterna ger en god linje ($R^2 \approx 0.9995$) med $dP/dT \approx 67421.4 \text{ Pa K}^{-1}$. Molvolymerna fås från densitet och molmassa ($V = M/\rho$):

$$V^V \approx 7.23051 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V^L \approx 5.62209 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Insättning i ekvationen ovan med $T = 465.000 \text{ K}$ ger $\Delta H \approx 20.91 \text{ kJ mol}^{-1}$ i god överensstämmelse med data från referensen ovan ($20.89 \text{ kJ mol}^{-1}$).