

TENTAMEN I TERMODYNAMIK för K2, Kf2 och TM2 (KVM091 och KVM090) 2016-08-17 kl. 14.00 - 18.00

Hjälpmiddel: Kursböckerna "Elliott-Lira: Introductory Chemical Engineering Thermodynamics" inklusive utdelat "Komplettering av föreläsningsmaterial" (15/17 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 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. 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 kommer att publiceras 2016-08-18 på kurshemsidan (Pingpong).

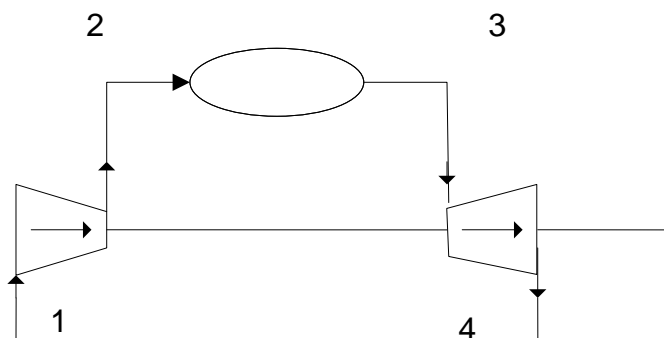
Tentamen kommer att rättas anonymt. Resultat meddelas via LADOK senast 2016-09-05

Granskning får ske 2016-09-06 kl. 12.00 - 12.30 och 2016-09-13, kl. 12.00 - 12.30 i rum 3217 (Kemihuset, plan 3, längst ut mot Gibraltargatan)

1. I en gasturbin (Brayton-cykel) så används en del av det i turbinen erhållna arbetet för att driva kompressorn. Din uppgift är att *beräkna dels hur stor andel av det i turbinen erhållna arbetet som behövs för detta och dels vilken temperatur gasen som lämnar turbinen har!* Vi har följande data:

Tryck efter kompressor	750 kPa
Kompressorns isentropverkningsgrad	0,80
Turbinens isentropverkningsgrad	0,82
Trycket före kompressor	105 kPa
Tryck efter turbin	105 kPa
Inloppstemperatur	305 K
Temperatur före turbin	1500 K

Arbetsmediet får anses vara idealgas med $C_p/R = 7/2$ och $C_p/C_v = 1,4$ och dess massflöde får antas vara konstant och lika genom alla enheter. P_3 får antas vara lika med P_2 .



2. Gaser är inte alltid helt ideala. Ett sätt att beskriva detta är med hjälp av uttryck för den så kallade kompressibilitetsfaktorn Z . Antag att vi har en gas som kan beskrivas med följande uttryck:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + BP + CP^2$$

där B och C är konstanter.

- a) Visa, utgående från lämpligt uttryck i läroboken (ange vilket och ange varför det är tillämpligt) att för en sådan gas så gäller att

$$\frac{S - S^{ig}}{R} = -BP - \frac{C}{2}P^2$$

(2 p)

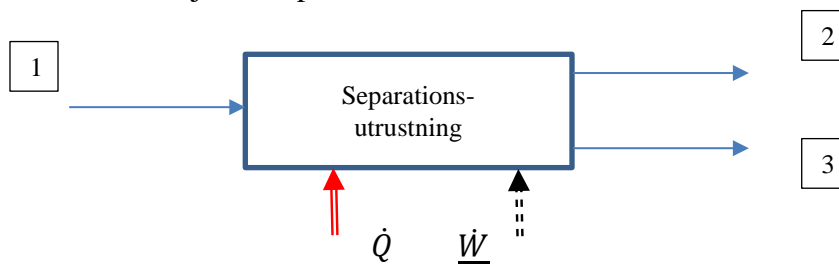
- b) Beräkna, bland annat med hjälp av uttrycket i a), vad temperaturen på gasen blir efter en ideal (förlustfri) och adiabatisk kompression från 105 kPa till 750 kPa, om temperaturen från början är 305 K, $B = -5 \cdot 10^{-8}/\text{Pa}$, $C = -6 \cdot 10^{-15}/\text{Pa}^2$ och $C_p(\text{som idealgas}) = 3,5R$.

(4 p)

Totalt

(6 p)

3. Emilia och Emil håller på och utvecklar en ny utrustning för att separera gaser. De behöver din hjälp att räkna ut vad det *teoretiskt minsta möjliga arbetet* är som behöver tillföras för att åstadkomma följande separation:



Tillflödet (1) är på 10 mol/s och består till 60 mol % av ämne A och 40 % av ämne B. Båda ämnena får antas vara ideala gaser och även blandningen av dem får antas vara ideal. Målet med separationen är att utflödet (2) skall innehålla 99,5 mol % av A, medan utflödet (3) skall innehålla 98,0 % B. Temperaturen i alla flöden och i utrustningen är 300 K och trycken är 100 kPa. Inget ackumuleras i utrustningen. Förutom beräkning av teoretiskt minsta möjliga arbete (i kW) så är uppgiften även att bestämma om utrustningen behöver värmas eller kylas och i så fall med hur mycket.

Totalt

(6 p)

4. En blandning av metanol (komponent 1) och vatten (komponent 2) studerades vid 35°C [M.L. McGlashan, A.G. Williamson, *J. Chem. Eng. Data*, **21**, 196 (1976)]. I tabellen nedan redovisas molbråket av metanol i vätskefasen (x_1) respektive ångfasen (y_1) samt totaltrycket (P) vid fem olika jämviktsammansättningar:

x_1	0.0000	0.2488	0.4694	0.7239	1.0000
y_1	0.0000	0.6738	0.8084	0.9071	1.0000
P/Torr	42.16	105.09	137.61	170.12	210.09

a) Beräkna aktiviteterna och aktivitetsfaktorerna (baserade på Raoults lag) för de två komponenterna vid sammansättningen $x_1 = 0.4694$. Beräkna även totaltrycket som skulle råda över en ideal blandning av denna sammansättning. (3 p)

b) Beräkna $\Delta_{\text{mix}}G$ och $G^E = \Delta_{\text{mix}}G - \Delta_{\text{mix}}G^{\text{is}}$ vid blandning av 0.4694 mol metanol och 0.5306 mol vatten. $\Delta_{\text{mix}}G^{\text{is}}$ betecknar fria energiändringen för motsvarande ideala system. (2 p)

c) Resultat från andra experiment har visat att $H^E \approx -700 \text{ J mol}^{-1}$ vid $x_1 = 0.4694$. Uppskatta $\Delta_{\text{mix}}S$ och S^E . (1 p)

Totalt: 6 poäng

5. a) Vid isoterm kompression av O_2 från 1.00 bar till 8.00 bar vid 298.15 K är $\Delta U = -38.6 \text{ J mol}^{-1}$ och $\Delta H = -50.3 \text{ J mol}^{-1}$. Under dessa betingelser kan gasen, i ett temperaturintervall mellan 250 och 350 K, beskrivas med en trunkerad virialekvation, $PV = RT + BP$, där $B = a + bT$. Bestäm med hjälp av i uppgiften givna data konstanterna a och b .

Ledning: Tag först fram uttryck för ΔH och ΔU vid isoterm tryckändring. Du behöver **inte** utgå från huvudsatser och definitioner. (4 p)

b) Medelfarten för en neonatom ($M = 20.180 \text{ g mol}^{-1}$) vid 25.0°C är 559 m s^{-1} . Beräkna medelfarten, $\langle v \rangle$, för den knappt dubbelt så tunga argonatomen ($M = 39.948 \text{ g mol}^{-1}$) samt U och C_V för Ar(g) vid 100.0°C. (2 p)

Totalt: 6 poäng

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

Tal 1 - Gasturbincykel

Gasturbincykeln kan ses som en "Air standard cycle" med följande delsteg:

- 1 - 2 Adiabatisk kompression
- 2 - 3 Isobar värmning
- 3 - 4 Adiabatisk expansion
- 4 - 1 Isobar kylning

Givet: $C_p := \frac{7}{2} \cdot R_{\text{gas}}$

$$T_1 := 305 \cdot \text{K} \quad T_3 := 1500 \text{K} \quad P_1 := 105 \cdot \text{kPa} \quad P_2 := 750 \cdot \text{kPa}$$

$$\eta_{\text{iskomp}} := 0.8 \quad \eta_{\text{isturb}} := 0.82$$

Sökt är hur stor andel av i turbinen utvunnet arbete som behövs för att driva kompressorn, dvs. vi söker $W_{\text{kompressor}} / (-W_{\text{turbin}}) = (T_2 - T_1) / (T_3 - T_4) = (T_{2\text{is}} - T_1) / (\eta_{\text{iskomp}} \cdot \eta_{\text{isturb}} \cdot (T_3 - T_{4\text{is}}))$, samt temperaturen T_4 .

Vi börjar med steg 1-2 med att beräkna vad T_2 blir om kompressionen skulle vara isentrop.

Från ekv 4.29 fås ur $\Delta S = 0$

$$T_{2\text{is}} := T_1 \cdot \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{R_{\text{gas}}}{C_p}} = 534.888 \text{ K}$$

Steg 3-4 beräknas på motsvarande sätt som 1-2

Utnyttja att 2-3 och 4-1 är isobara förlopp

$$P_3 := P_2 \quad P_4 := P_1$$

$$T_{4\text{is}} := T_3 \cdot \left(\frac{P_4}{P_3} \right)^{\frac{R_{\text{gas}}}{C_p}} = 855.318 \text{ K}$$

Med hjälp av given verkningsgrad kan vi nu få den verkliga utloppstemperaturen

$$T_4 := T_3 + (T_{4\text{is}} - T_3) \cdot \eta_{\text{isturb}} = 971.361 \text{ K}$$

$$\text{Andel_till_kompressor} = \frac{T_{2\text{is}} - T_1}{\eta_{\text{iskomp}} \eta_{\text{isturb}} (T_3 - T_{4\text{is}})} = 0.544$$

Svar: Andel till kompressorn är 54 % och utloppstemperaturen är 971 K

Uppgift 2 idealgas-avvikelse

a) I första deluppgiften har vi att härleda ett uttryck för skillnaden i entropi mellan en real gas och motsvarande ideala gas.

Vi vet att vår reala gas kan beskrivas med Virialekvationen i formen: $Z=1+BP+CP^2$

där B och C är konstanter.

I boken finns två ekvationer som ger uttryck för S-Sig. Eftersom vi har Z uttryckt som funktion av P, så är det ekvation 8.30 som är tillämplig.

$$\text{Den ger } \frac{S - S_{\text{ig}}}{R_{\text{gas}}} \equiv - \int_0^P \left[\frac{(Z - 1) + T \cdot \left(\frac{dZ}{dT} \right)}{P} \right] dP$$

Eftersom $Z=f(P)$, så försvinner första termen och vi får

$$\frac{S - S_{\text{ig}}}{R_{\text{gas}}} \equiv - \int_0^P \frac{(B \cdot P + C \cdot P^2)}{P} dP \quad \text{dvs} \quad \frac{S - S_{\text{ig}}}{R_{\text{gas}}} \equiv -B \cdot P - \frac{C}{2} \cdot P^2 \quad \text{VSB}$$

b) Givet är

$$B := -5 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{1}{\text{Pa}} \quad C := -6 \cdot 10^{-15} \cdot \frac{1}{\text{Pa}^2} \quad Z(P) := 1 + B \cdot P + C \cdot P^2$$

$$T_1 := 305 \cdot \text{K} \quad P_1 := 105 \cdot \text{kPa} \quad P_2 := 750 \cdot \text{kPa} \quad C_{\text{pig}} := 3.5 \cdot R_{\text{gas}} = 29.1 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Vi söker $T_2!$

Vi utgår ifrån att för en ideal, adiabatisk kompression så är $\Delta S=0$

Vi kan använda det på detta sätt:

$$\Delta S \equiv S_2 - S_1 \quad S_2 - S_1 \equiv S_2 - S_{2\text{ideal}} + S_{2\text{ideal}} - S_{1\text{ideal}} - (S_1 - S_{1\text{ideal}})$$

Elliot-Lira ekv 4.29 ger

$$S_{2\text{ideal}} - S_{1\text{ideal}} \equiv C_{\text{pig}} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R_{\text{gas}} \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

För de andra två differenserna så kan vi använda uttrycket ifrån a). Vi kan samla ihop alla tryckberoende termer till

$$P_{\text{term}} := R_{\text{gas}} \cdot \left[\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) + B \cdot (P_2 - P_1) + \frac{C}{2} \cdot (P_2^2 - P_1^2) \right] = 16.065 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Vi har då

$$0 \equiv C_{p,ig} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - P_{term} \quad \text{varur vi får}$$

$$T_2 := T_1 \cdot \exp\left(\frac{P_{term}}{C_p}\right) = 529.732 \text{ K} \quad \text{Jämför med Uppgift 1 1} \quad T_{2is} = 534.888 \text{ K}$$

Svar : b) Temperaturen blir 529,7 K (att jämföra med idealgas (534,9 K))

Uppgift 3

Sökt är teoretiskt minsta arbete för att separera en gasblandning

Låt z vara molandel i inlopp (1), y i övre utlopp (2) och x i nedre (3)

Givet är

$$z_A := 0.4 \quad y_A := 0.995 \quad x_A := 0.02 \quad n_1 := 10 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{s}} \quad T_{sys} := 300 \cdot \text{K} \quad P_{sys} := 100 \cdot \text{kPa}$$

Låt α beteckna den andel av tillflödet som går ut i utlopp 2

$$\text{En massbalans för komponent A ger då att } n_1 \cdot z_A \equiv n_1 \cdot \alpha \cdot y_A + n_1 \cdot (1 - \alpha) \cdot x_A$$

$$\text{varur vi har att } \alpha := \frac{(z_A - x_A)}{y_A - x_A} = 0.39$$

$$\text{Dessutom är } z_B := 1 - z_A \quad y_B := 1 - y_A \quad x_B := 1 - x_A$$

Som alltid när det gäller att hitta "minsta möjliga" så har vi entropibalans med antagandet att vi inte genererar någon entropi att ta till:

Den ger

$$0 \equiv n_1 \cdot S_1 - n_1 \cdot \alpha \cdot S_2 - n_1 \cdot (1 - \alpha) \cdot S_3 + \frac{Q}{T_{sys}}$$

Om vi använder T_{sys} och P_{sys} som referenstillstånd, så har vi för en ideal blandning att

$$S_1 := -R_{gas} \cdot (z_A \cdot \ln(z_A) + z_B \cdot \ln(z_B)) \quad S_2 := -R_{gas} \cdot (y_A \cdot \ln(y_A) + y_B \cdot \ln(y_B))$$

$$S_3 := -R_{gas} \cdot (x_A \cdot \ln(x_A) + x_B \cdot \ln(x_B))$$

Entropibalansen ger

$$Q := n_1 \cdot T_{sys} \cdot [\alpha \cdot S_2 + (1 - \alpha) \cdot S_3 - S_1] = -14.989 \cdot \text{kW}$$

Energibalans ger

$$0 \equiv n_1 \cdot H_1 - n_1 \cdot \alpha \cdot H_2 - (1 - \alpha) \cdot H_3 + Q + W$$

vilket i detta fall med ideal blandning och lika temp in och ut ger $\dot{W} := -Q = 14.989 \cdot \text{kW}$

Svar: Det minsta arbetet är ca 15 kW och utrustningen måste kylas med ca 15 kW

Lösningsförslag till tentamen i Termodynamik 2016-08-17, uppgifterna 4 och 5

4.a) Aktiviteter och aktivitetsfaktorer:

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

$$a_1 = \frac{0.8084 \times 137.61}{210.09} \approx \mathbf{0.5295}$$

$$\gamma_1 = \frac{0.5295}{0.4694} \approx \mathbf{1.128}$$

$$a_2 = \frac{(1 - 0.8084) \times 137.61}{42.16} \approx \mathbf{0.6254}$$

$$\gamma_2 = \frac{0.6254}{1 - 0.4694} \approx \mathbf{1.179}$$

Trycket för det ideala systemet: $P = x_1 P_1^* + x_2 P_2^* \approx \mathbf{121.0}$ Torr.

4.b) Ändringen i fri energi ($T = 308.15$ K, $x_1 = 0.4694$, $x_2 = 0.5306$, $n = n_1 + n_2 = 1$ mol, $\gamma_1 = 1.1280$, $\gamma_2 = 1.1786$):

$$\Delta_{\text{mix}} G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 - n_1 \mu_1^* - n_2 \mu_2^*.$$

Med hjälp av $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i$ och $x_i = n_i/n$ fås

$$\Delta_{\text{mix}} G = RT(x_1 \ln \gamma_1 x_1 + x_2 \ln \gamma_2 x_2) \approx \mathbf{-1403} \text{ J mol}^{-1}.$$

För det ideala systemet är $\gamma_i = 1$, dvs

$$\Delta_{\text{mix}} G^{\text{is}} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \approx -1771 \text{ J mol}^{-1}.$$

Definitionen av G^E ger nu

$$G^E \approx -1403 - (-1771) = \mathbf{368} \text{ J mol}^{-1}.$$

4.c) Eftersom $\Delta_{\text{mix}} H^{\text{is}} = 0$ får vi direkt

$$\Delta_{\text{mix}} H = H^E = -700 \text{ J mol}^{-1}.$$

Från definitionen av G :

$$\Delta_{\text{mix}} S = (\Delta_{\text{mix}} H - \Delta_{\text{mix}} G)/T \approx \mathbf{2.3} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

$$S^E = (H^E - G^E)/T \approx \mathbf{-3.5} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

5.a) En lämplig startpunkt är sambandet

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

Från virialekvationen:

$$V = \frac{RT}{P} + B, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + \frac{dB}{dT},$$

dvs

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P} + B - T \left(\frac{R}{P} + \frac{dB}{dT}\right) = B - T \frac{dB}{dT}.$$

Entalpiändringen ges av

$$\Delta H = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = B\Delta P - T \frac{dB}{dT} \Delta P.$$

Ändringen av den inre energin fås via definitionen av entalpi ($H = U + PV$):

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - \Delta(RT + BP) = \Delta H - B\Delta P = -T \frac{dB}{dT} \Delta P.$$

Med givna data finner vi att

$$\frac{dB}{dT} = -\frac{\Delta U}{T\Delta P} \approx 1.8495 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Insatt i ekvationen för ΔH ger detta

$$B = \frac{\Delta H}{\Delta P} + T \frac{dB}{dT} \approx -1.6714 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Från $B = a + bT$ ser vi att

$$b = dB/dT \approx \mathbf{1.85 \cdot 10^{-7}} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

$$a = B - bT \approx \mathbf{-7.19 \cdot 10^{-5}} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

5.b) Eftersom $E \propto mv^2 \propto k_B T$ gäller för alla de fartmått (v_{mp} , $\langle v \rangle$, v_{RMS}) vi tagit upp att $v \propto \sqrt{T/M}$, dvs

$$\langle v_2 \rangle = \langle v_1 \rangle \sqrt{\frac{M_1 T_2}{M_2 T_1}},$$

vilket med $\langle v_1 \rangle = 559 \text{ m s}^{-1}$, $T_1 = 298.15 \text{ K}$, $M_1 = 20.180 \text{ g mol}^{-1}$, $T_2 = 373.15 \text{ K}$, $M_2 = 39.948 \text{ g mol}^{-1}$ ger $\langle v_2 \rangle \approx 444 \text{ m s}^{-1}$. Argon, liksom neon, är en monoatomär gas som endast har translationsfrihetsgrader¹, dvs värmekapaciteten är densamma för båda gaserna, $C_V = 3 \times \frac{1}{2}R \approx 12.47 \text{ J K mol}^{-1}$. Definitionen $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ ger (med konstant C_V , $T = 373.15 \text{ K}$ och valet $U(0) = 0$)

$$U = \frac{3}{2}RT \approx 4.65 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

¹Vid mycket hög temperatur kan atomen exciteras elektroniskt.