

TENTAMEN I TERMODYNAMIK för K2, Kf2 och TM (KVM091 och KVM090) 2011-08-25 kl. 08.30-12.30 i M

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 2011-08-26 på Värmeteknik och maskinläras anslagstavla.

Tentamen kommer att rättas anonymt. Resultat meddelas via LADOK senast 2011-09-13

Granskning får ske 2011-09-15 och 2011-09-22, vid båda tillfällena kl. 11.45-12.25 i Värmeteknik och maskinläras bibliotek.

1. Det finns fler cykler för omvandling av värme till arbete än de som nämns i kursboken. Ett exempel är den s.k. Stirling-cykeln. Delstegen i den är

- 1 \rightarrow 2 Isoterm kompression
- 2 \rightarrow 3 Isokor värmning
- 3 \rightarrow 4 Isoterm expansion
- 4 \rightarrow 1 Isokor kylning

I punkt 1 är temperaturen 37 °C och trycket 100 kPa. I punkt 2 är trycket 600 kPa och i punkt 3 är temperaturen 1200 K. Antag att cykeln genomförs i en cylinder med rörlig kolv, som innehåller 1,00 mol av helium som kan anses vara idealgas med $C_p = 20,8 \text{ J}/(\text{mol K})$ och $C_p/C_v = 1,67$

- a) Beräkna tillfört värme Q och tillfört arbete W för varje delsteg i cykeln. (4 p)
- b) Antag att vi kan lagra 80% av värmets från steg 4 \rightarrow 1 och använda det i steg 2 \rightarrow 3. Vad blir då cykelns termiska verkningsgrad? (2 p)

Totalt (6 p)

2. Antag att vi har följande tillståndsekvation:

$$Z = 1 + \frac{P_r}{14T_r} \left(1 - \frac{6}{T_r^2}\right)$$

där $T_r = T/T_c$ och $P_r = P/P_c$.

- a) Visa att då är

$$\frac{H - H_{ig}}{RT_c} = \frac{P_r(T_r^2 - 18)}{14T_r^2}$$

(3 p)

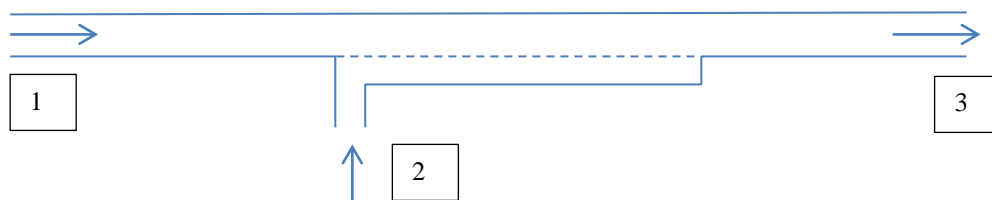
- b) Använd detta (och data t.ex från tabell på pärmens insida i kursboken, Elliott-Lira) för att beräkna entalpiändringen då tillståndet för propen (propylene) ändras från $T_r = 0,85$ och $P_r = 0,3$ till $T_r = 0,9$ och $P_r = 0,4$!

(3 p)

Totalt

(6 p)

3. För att få fram lufts ("fuktig lufts") vatteninnehåll kan följande anordning användas:



Vid punkt 1 införs den luft vars vatteninnehåll vi vill mäta, där mäts även tryck och temperatur. Vid punkt 2 tillförs precis så mycket rent vatten som behövs för att mätnadstillstånd (daggpunkt) skall uppnås i punkt 3. Temperaturen på det tillförda vattnet är densamma som mätnadstemperaturen (T_3). Systemet är så väl isolerat att det kan betraktas som adiabatiskt. Trycket kan antas konstant genom anläggningen. Om temperaturen i punkt 1 är $30\text{ }^\circ\text{C}$ och den i punkt 3 är $20\text{ }^\circ\text{C}$, samt trycket är 100 kPa , hur stor är då viktsandelen vattenånga i punkt 1?

Ledning: "Fuktig lufts" gasfas kan beskrivas som en ideal blandning av vattenånga och "torr luft", medan vätskefasen (vid gas-vätske-jämvikt) kan antas bestå av endast vatten. "Torr luft" kan beskrivas som en ideal gas med molvikten $M_{\text{luf}} = 29 \cdot 10^{-3}\text{ kg/mol}$ och $C_p = 1005\text{ J/(kg K)}$. För förhållandena i denna uppgift kan dessutom Raoult's lag anses gälla. Entalpin för vattenånga i punkt 1 kan approximeras med mättad ångas vid samma temperatur.

(6 p)

4. Vid måttliga tryck övergår fast koldioxid (CO_2) direkt till gasfas (sublimering). Jämvikten mellan flytande och gasformig CO_2 kan studeras vid koldioxidtryck överstigande 5.1 bar och temperaturer över 217 K. Följande data (temperatur och tryck vid jämvikt) är hämtade från *CRC Handbook of Chemistry and Physics*:

	$\text{CO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$			$\text{CO}_2(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$		
T/K	163.15	173.15	183.15	293.15	298.15	303.15
P/Pa	4617	13970	37260	$5.727 \cdot 10^6$	$6.433 \cdot 10^6$	$7.211 \cdot 10^6$

Från samma tabellverk finner man också att vid 298.15 K är densiteterna för $\text{CO}_2(\text{l})$ och $\text{CO}_2(\text{g})$ är 705.8 kg m^{-3} respektive 238.7 kg m^{-3} . Den kritiska temperaturen är 304.2 K och molmassan 44.00 g mol^{-1} .

Utnyttja data ovan för att, med lämpliga approximationer, beräkna entalpiändringen vid sublimering ($\Delta_{\text{sub}}H$) vid 173.15 K och entalpiändringen vid ångbildning från vätska ($\Delta_{\text{vap}}H$) vid 298.15 K.

Totalt: 6 poäng

5. a) Ammoniumklorid sönderfaller vid uppvärmning till ammoniak och väteklorid,



Vid 298.15 K gäller följande data ($P^\ominus = 1 \text{ bar}$):

Molekyl :	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{HCl}(\text{g})$
$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	-314.55	-45.90	-92.41
$S^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	94.85	192.77	186.90
$C_P^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	86.45	35.64	29.14

Fast NH_4Cl införs i en behållare som evakueras och sedan uppvärms till 700 K. Beräkna med hjälp av givna data totaltrycket i behållaren då jämvikt råder mellan gaserna och saltet. Gaserna får betraktas som ideala. (4 p)

b) Vid avsevärt högre tryck måste vi beakta avvikelser från idealt beteende och använda fugaciteter istället för partialtryck vid jämviktsberäkningar. För $\text{NH}_3(\text{g})$ gäller vid 700 K med god noggrannhet upp till 300 MPa följande uttryck för Z :

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + aP + bP^2 + cP^3 + dP^4,$$

där P skall anges i MPa och $a = -0.00488683 \text{ MPa}^{-1}$, $b = 6.78091 \cdot 10^{-5} \text{ MPa}^{-2}$, $c = -2.25479 \cdot 10^{-7} \text{ MPa}^{-3}$, $d = 2.72708 \cdot 10^{-10} \text{ MPa}^{-4}$. Beräkna fugaciteten för $\text{NH}_3(\text{g})$ vid 700 K och 100 MPa. (2 p)

Totalt: 6 poäng

$$kJ := 1000 \cdot J$$

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

Uppgift 1 - Stirlingcykel

Givet

$$T1 := (273.15 + 37)K \quad P1 := 0.1 \cdot MPa \quad C_p := 20.8 \cdot \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$P2 := 0.6 \cdot MPa$$

$$\kappa := 1.67$$

$$C_v := \frac{C_p}{\kappa} = 12.455 \cdot \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$T3 := 1200 \cdot K$$

1 till 2

Idealgaslagen ger

$$V1 := \frac{R \cdot T1}{P1} = 0.026 \frac{m^3}{mol}$$

Från 1 till 2 har vi en isoterm process.

$$T2 := T1$$

$$V2 := \frac{R \cdot T2}{P2} = 4.298 \times 10^{-3} \frac{m^3}{mol}$$

$$W12 := -R \cdot T1 \cdot \ln\left(\frac{V2}{V1}\right) = 4.62 \cdot \frac{kJ}{mol} \quad Q12 := -W12$$

2 till 3

Från 2 till 3 är förloppet isokort.

$$V3 := V2$$

$$P3 := \frac{R \cdot T3}{V3} = 2.321 \cdot MPa$$

$$W23 := 0$$

$$Q23 := C_v \cdot (T3 - T2) = 11.083 \cdot \frac{kJ}{mol}$$

3 till 4Från 3 till 4 är förloppet återigen isotermt. Från 4 till 1 är det isokort, varför $V4=V1$.

$$V4 := V1 \quad T4 := T3 \quad P4 := \frac{R \cdot T4}{V4} = 0.387 \cdot MPa$$

$$W34 := -R \cdot T3 \cdot \ln\left(\frac{V4}{V3}\right) = -17.877 \cdot \frac{kJ}{mol} \quad Q34 := -W34 = 17.877 \cdot \frac{kJ}{mol}$$

4 till 1

$$W41 := 0$$

$$Q41 := C_v \cdot (T1 - T4) = -11.083 \cdot \frac{kJ}{mol}$$

Den termiska verkningsgraden definieras som $\eta =$

$$\frac{-W_{net}}{Q_H}$$

$$W_{\text{net}} := W_{12} + W_{34} = -13.256 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Det tillförda värmets är "egentligen" $Q_{23}+Q_{34}$, men vi kan använda 80% av Q_{41} !

$$Q_H := Q_{23} + Q_{34} + 0.8Q_{41} = 20.093 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\eta := \frac{-W_{\text{net}}}{Q_H} = 0.66$$

$$\frac{T_3 - T_1}{T_3} = 0.742$$

Svar: Cykelns verkningsgrad är 66 %

Uppgift 2 - Avvikelse idealgas-realgas

$$Z(\text{Pr}, \text{Tr}) := 1 + \frac{\text{Pr}}{14 \cdot \text{Tr}} \cdot \left(1 - \frac{6}{\text{Tr}^2} \right)$$

a) Det betyder att vi har en tillståndsekvation där kompressibiliteten är uttryckt i Pr och Tr , dvs i P och T . För det fallet gäller E-L ekvation 7.31

$$\frac{H - H_{\text{ig}}}{RT} \equiv \int_0^P \frac{-T}{P} \cdot \left(\frac{d}{dT} Z \right) dP$$

Använd nu definitionerna av Tr och Pr , dvs att $P = \text{Pr} \cdot P_c$ och $T = \text{Tr} \cdot T_c$.
Det ger

$$\frac{H - H_{\text{ig}}}{R T_c \cdot \text{Tr}} \equiv \int_0^P \frac{-\text{Tr} \cdot T_c}{\text{Pr} \cdot P_c} \cdot \left[\frac{d}{d(\text{Tr} \cdot T_c)} Z \right] d(\text{Pr} \cdot P_c)$$

$$\int_0^{\text{Pr}1} \frac{-\text{Tr}}{\text{Pr}} \cdot \left(\frac{d}{d\text{Tr}} Z(\text{Pr}, \text{Tr}) \right) d\text{Pr} \rightarrow \frac{\text{Pr}1 \cdot (\text{Tr}^2 - 18)}{14 \cdot \text{Tr}^3}$$

vilket till sist ger

$$\frac{(H - H_{\text{ig}})}{R \cdot T_c} \equiv \frac{\text{Pr} \cdot (\text{Tr}^2 - 18)}{14 \cdot \text{Tr}^2} \quad \text{Definiera } H_{\text{dev}} \text{ som just } \frac{(H - H_{\text{ig}})}{R \cdot T_c}$$

$$H_{\text{dev}}(\text{Tr}, \text{Pr}) := \frac{\text{Pr} \cdot (\text{Tr}^2 - 18)}{14 \cdot \text{Tr}^2}$$

b) Givet

$$\text{Tr}1 := 0.85$$

$$\text{Pr}1 := 0.3$$

$$\text{Tr}2 := 0.9$$

$$\text{Pr}2 := 0.4$$

Sökt är $h_2 - h_1$, uttryckt i J/mol

$$\text{Vi har att } h_2 - h_1 \equiv (h - h_{ig})_2 + h_{ig,2} - h_{ig,1} - (h - h_{ig})_1$$

Från tabell på E-Ls pärminsida så har vi för propen

$$T_c := 364.8 \cdot K \quad P_c := 4.613 \cdot \text{MPa} \quad C_{pig} := 7.688 \cdot R$$

Med hjälp av det så får vi

$$dh_{dev2} := R \cdot T_c \cdot H_{dev}(Tr_2, Pr_2) = -1.839 \times 10^3 \cdot \frac{J}{\text{mol}}$$

$$dh_{dev1} := R \cdot T_c \cdot H_{dev}(Tr_1, Pr_1) = -1.554 \times 10^3 \cdot \frac{J}{\text{mol}}$$

$$dh_{ig} := C_{pig} \cdot (Tr_2 \cdot T_c - Tr_1 \cdot T_c) = 1.166 \times 10^3 \cdot \frac{J}{\text{mol}}$$

$$dh_{tot} := dh_{dev2} + dh_{ig} - dh_{dev1} = 881.051 \cdot \frac{J}{\text{mol}}$$

Svar: Entalpiändringen blir ca 881 J/mol

Uppgift 3 - Fuktig luft

$$\text{Givet: } t_1 := 30 \cdot C \quad t_3 := 20 \cdot C \quad t_2 := t_3 \quad P := 100 \cdot \text{kPa}$$
$$C_{pluft} := 1005 \cdot \frac{J}{\text{kg} \cdot C}$$

Tillsåndet i 3 beskrivs som daggpunkt och inloppet 2 består av mättad vätska

Sökt: Viksandelen vattenånga i punkt 1

Metod: Energibalans och massbalanser

Eftersom vi har en ideal blandning, så kan vi behandla vatten och torr luft "var för sig"

Vi vet att vi i punkt 3 har jämvikt. Det betyder att vi kan få fram andelen vatten med hjälp av partialtrycken. Partialtrycket av vatten vid 20C är 2.339 kPa, vilket innebär att molandelen ånga, y , är 2.339%, eftersom totaltrycket är 100 kPa

$$y := 0.02339 \quad M_{luft} := 0.029 \cdot \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \quad M_{vatten} := 0.018 \cdot \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$$

Antag (för enkelhet skull) att flödet i punkt 3 är 1 mol/s

$$F_3 := 1 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

$$\text{Då är } m_{3vatten} := F_3 \cdot y \cdot M_{vatten} = 4.21 \times 10^{-4} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$m_{3luft} := (1 - y) \cdot F_3 \cdot M_{luft} = 0.028 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \quad \frac{m_{3vatten}}{m_{3vatten} + m_{3luft}} = 0.015$$

$$m1\text{luft} := m3\text{luft}$$

En energibalans ger

$$m1\text{luft} \cdot h1\text{luft} + m1\text{vatten} \cdot h1\text{vatten} + m2\text{vatten} \cdot h2\text{vatten} - m3\text{vatten} \cdot h3\text{vatten} - m3\text{luft} \cdot h1\text{luft} \equiv 0$$

$$dm\text{hluft} := m1\text{luft} \cdot C\text{pluft} \cdot (t3 - t1) = -284.633 \text{ W}$$

$$m2\text{vatten} \equiv m3\text{vatten} - m1\text{vatten}$$

$$h3\text{vatten} := 2537.43 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad h2\text{vatten} := 83.91 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad h1\text{vatten} := 2555.55 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$m1\text{vatten} := \frac{dm\text{hluft} + m3\text{vatten} \cdot (h3\text{vatten} - h2\text{vatten})}{h1\text{vatten} - h2\text{vatten}} = 3.028 \times 10^{-4} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$\text{viktsandel är} \quad \frac{m1\text{vatten}}{m1\text{vatten} + m1\text{luft}} = 0.011$$

Svar: Viktsandelen vatten är 1,1 %

$$m2\text{vatten} := m3\text{vatten} - m1\text{vatten} = 1.182 \times 10^{-4} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

Kortfattade lösningsförslag till tentamen i Termodynamik 2011-08-25, uppgifterna 4 och 5

4. Utgångspunkten är Clapeyrons ekvation,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}.$$

Sublimeringen sker vid låga tryck, varför vi kan förvänta oss att idealgaslagen är en god approximation. Genom att dessutom försumma molvolymen av den fasta fasen vid sidan av ångans molvolym kan vi approximera $\Delta V = V^V - V^S \approx V^V \approx RT/P$, dvs

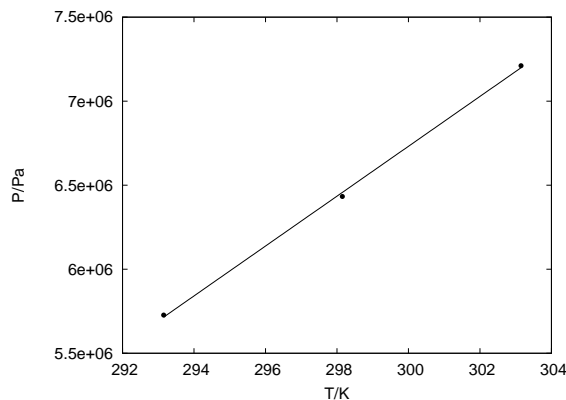
$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2}dT,$$

vilket efter integrering med antagandet att ΔH är T -oberoende i intervallet ger Clausius-Clapeyrons ekvation (CC),

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + C.$$

En plot av $\ln P$ mot $1/T$ för de tre "lågtryckspunkterna" ger en perfekt linje ($R^2 \approx 0.999998$) med lutningen $-\Delta H/R = -3119.99$ K, dvs $\Delta_{\text{sub}}H \approx 25.9$ kJ mol⁻¹, i god överensstämmelse med ett litteraturvärde på 26.3 kJ mol⁻¹ från NIST.

I det andra fallet, där vi har jämvikt mellan vätska och ånga, ger motsvarande analys med CC-ekvationen en entalpiändring på 17.0 kJ mol⁻¹. Detta är dock en felaktig uppskattning. Det höga trycket och närheten till den kritiska punkten gör CC-approximationerna ogiltiga. Vi måste använda Clapeyrons ekvation och behöver därför derivatan dP/dT vid 298.15 K. Figuren visar att P ser ut att vara en i det närmaste linjär funktion av T i intervallet med lutningen $dP/dT \approx 148400$ Pa K⁻¹.



Volymändringen fås från densiteterna och molmassan ($44.00 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$),

$$\Delta V = \frac{M}{\rho^V} - \frac{M}{\rho^L} \approx (184.3318 - 62.3406) \cdot 10^{-6} = 121.9912 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Vi erhåller slutligen

$$\Delta_{\text{vap}}H = 148400 \times 298.15 \times 121.9912 \cdot 10^{-6} \approx \mathbf{5.40} \text{ kJ mol}^{-1},$$

i god överensstämmelse med litteraturvärdet 5.33 kJ mol^{-1} .

5.a) Beräkna ΔH° , ΔS° och ΔC_P° för reaktionen:

$$\Delta H^\circ = -45900 - 92410 - (-314550) = 176240 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 192.77 + 186.90 - 94.85 = 284.82 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta C_P^\circ = 35.64 + 29.14 - 86.45 = -21.67 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Räkna om entalpi- och entropiändringarna (ideal gas, isobar temperaturändring $T_1 = 298.15 \text{ K} \rightarrow T_2 = 700 \text{ K}$). Antag att ΔC_P° är T -oberoende:

$$\Delta H^\circ(T_2) = \Delta H^\circ(T_1) + \Delta C_P^\circ(T_2 - T_1) \approx 167532 \text{ J mol}^{-1},$$

$$\Delta S^\circ(T_2) = \Delta S^\circ(T_1) + \Delta C_P^\circ \ln \frac{T_2}{T_1} \approx 266.325 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Beräkna ΔG° för reaktionen vid 700 K :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \approx -18895.6 \text{ J mol}^{-1}.$$

Utnyttja nu $\Delta G^\circ = -RT \ln K \implies K \approx 25.7026$. Teckna K (utnyttja att $a \approx 1$ för kondenserade faser vid måttliga tryck samt approximerade fugaciteterna med partialtrycken):

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i} \approx \prod_i \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right)^{\nu_i} = \frac{P(\text{NH}_3)P(\text{HCl})}{(P^\circ)^2} = \left(\frac{P(\text{NH}_3)}{P^\circ} \right)^2,$$

eftersom partialtrycken av gaserna är lika pga stökiometrin: $P(\text{NH}_3) = P^\circ \sqrt{K}$. Totaltrycket: $P = P(\text{NH}_3) + P(\text{HCl}) = 2P(\text{NH}_3) = 2P^\circ \sqrt{K} = \mathbf{1.01} \text{ MPa}$.

5.b) Utnyttja Elliott/Lira (8.23):

$$\ln \varphi = \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP = \int_0^P (a + bP + cP^2 + dP^3) dP,$$

$$\varphi = \exp \left(aP + \frac{b}{2}P^2 + \frac{c}{3}P^3 + \frac{d}{4}P^4 \right) \approx 0.804142.$$

Elliott/Lira (8.25): $f = \varphi P \approx \mathbf{80.4} \text{ MPa}$ vid trycket 100 MPa .