

TENTAMEN I TERMODYNAMIK för K2 och Kf2 (KVM090) 2009-08-27 kl. 14.00-18.00 i V

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. För "Teknisk Termodynamikstudenter" tillåts även "Ekroth-Granryd – Tillämpad termodynamik"

För godkänt (betyg 3) krävs 15 poäng, för betyg 4 20 poäng och för betyg 5 25 poäng.

Senast kl. 15.30 kommer Lennart Vamling, ankn. 3021 eller Nikola Markovic, ankn. 3114, att första gången vara tillgänglig i skrivsalen.

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.

Lösningar finns anslagna 2009-08-28 på Värmeteknik och maskinläras anslagstavla.

Tentamen kommer att rättas anonymt. Resultat anslås senast 2009-09-14 på anslagstavlan för tentamensresultat, Kemihuset plan 4.

Granskning får ske 2009-09-18, kl. 11.45-12.25 i Värmeteknik och maskinläras bibliotek.

1. En kommun planerar en mindre bibränsleeldad kraftvärmeanläggning som skall leverera både el och fjärrvärme. Anläggningen är utformad som en enkel Rankine-cykel. Det i fjärrvärmenätet cirkulerande vattnet används för att kyla kondensorn. Om anläggningen vet vi:

Tryck före turbin	1,60 MPa
Temperatur före turbin	350 °C
Tryck efter turbin	0,050 MPa
Turbinens isentropverkningsgrad	0,75

Pumpenergier kan försummas och flödet ut från kondensorn kan antas bestå av mättad vätska.

Beräkna förhållandet mellan från kraftvärmeanläggningen levererad el och levererad fjärrvärme, eller mer exakt $\frac{\text{från turbinen levererad effekt(arbete)}}{\text{i kondensorn avgiven effekt (värme)}}$ med hjälp av ovan angivna uppgifter/förutsättningar.

(5 p)

Lösningsförslag:

Punkt 3 H och S fås ur tabell

$$H_3 := 3146 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad S_3 := 7.0713 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Vi behöver entropin för mättad vätska och mättad ånga vid samma tryck som punkt 4.

$$S_{4V} := 7.5930 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad S_{4L} := 1.0912 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Med hjälp av detta och att det ideala förloppet är isentropiskt kan vi beräkna ångfraktionen efter ideal expansion

$$q_{is} := \frac{S_3 - S_{4L}}{S_{4V} - S_{4L}} \quad q_{is} = 0.92$$

När vi vet ångfraktionen kan vi även beräkna entalpin i punkt "4is"

$$H_{4L} := 340.54 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad H_{4V} := 2645.22 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$H_{4is} := (1 - q_{is}) \cdot H_{4L} + q_{is} \cdot H_{4V} \quad H_{4is} = 2.46 \times 10^3 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Entropin efter "verklig" expansion fås ur definition av isentropverkningsgrad:

$$H_4 := H_3 - (H_3 - H_{4is}) \cdot \eta \quad H_4 = 2.632 \times 10^3 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Låt α beteckna förhållandet mellan producerad el och levererad värme

$$\alpha := \frac{H_3 - H_4}{H_4 - H_{4L}} \quad \alpha = 0.224$$

2. För en enkel gasturbin (standard Brayton-cykel) gäller att högsta trycket i cykeln är 1,50 MPa. I kompressorinloppet är temperaturen 300 K och trycket 100 kPa. Inloppstemperaturen i turbinen är 1500 K. Kompressorns isentropverkningsgrad är 88% och turbinens är 90%. Gasen får antas vara ideal med $C_p=1005 \text{ J/(kg K)}$, $C_p/C_v=1,4$ och molvikten $M=29 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$.

- a) Visa utgående bland annat ifrån energibalanser för cykelns delsteg och definitioner av verkningsgrader att Braytoncykelns termiska verkningsgrad η

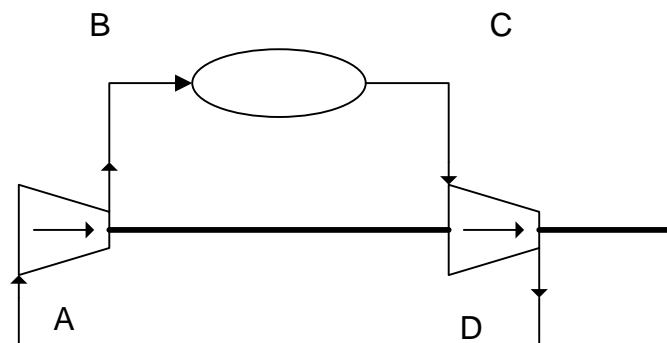
$$\eta = \frac{T_C - T_D}{T_C - T_B} \eta_{turbin} + \frac{T_A - T_B}{T_C - T_B} \eta_{kompressor}$$

kan tecknas: $\eta = \frac{T_C - T_D}{T_C - T_B} \eta_{turbin} + \frac{T_A - T_B}{T_C - T_B} \eta_{kompressor}$ där T_i' betecknar temperaturen efter ideal (isentropisk) kompression eller expansion

(3 p)

- b) Beräkna verkningsgraden η för ovan angivna förhållanden!

(3 p)



Lösningförslag:

- a) Huvudsteg i lösning, alla delsteg i energibalanser ej redovisade, de finns i E-L före nedan angivna ekvationer.

Definitioner:

$$\eta = \frac{\text{Avgivet arbete (netto)}}{\text{Tillfört värme vid hög temp}} = \text{E-L ekv. 4.1} \frac{-\dot{W}_{AB} - \dot{W}_{CD}}{\dot{Q}_{BC}} = \frac{-W_{AB} - W_{CD}}{Q_{BC}}$$

$$\eta_{turbin} = \frac{\text{Tillfört arbete (verkligt)}}{\text{Tillfört arbete(idealt)}} = \text{E-L ekv. 3.43} = \frac{\dot{W}_{AB}}{\dot{W}'_{AB}} = \frac{W_{AB}}{W'_{AB}}$$

$$\eta_{kompressor} = \frac{\text{Tillfört arbete (idealt)}}{\text{Tillfört arbete(verkligt)}} = \text{E-L ekv. 3.42} = \frac{\dot{W}'_{CD}}{\dot{W}_{CD}} = \frac{W'_{CD}}{W_{CD}}$$

Energibalanser:

Turbin och kompressor (E-L ekv 2.49): $0 = -\Delta H + W_s$

Värmning (E-L ekv 2.45): $0 = -\Delta H + Q$

För idealgas gäller $\Delta H = C_p \Delta T$

Sammanställning ger efterfrågat uttryck.

b)

Givna uppgifter:

$$\kappa := 1.4 \quad C_p := 1005 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}} \quad M := 29 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$$

Se t.ex. figur 4.15 i E-L

$$P_A := 100 \text{ kPa} \quad T_A := 300 \text{ K}$$

$$T_C := 1500 \text{ K} \quad P_B := 1500 \text{ kPa}$$

OBS - i E-L exempel 4.7 så räknas med 100% verkningsgrad för turbin och förångare, så det exemplet kan inte användas rätt av!

Förändring över kompressorn:

Förlustfri (isentrop) kompression skulle leda till temperaturen T_{Bis}

$$T_{Bis} := \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \cdot T_A \quad T_{Bis} = 650.35 \text{ K}$$

Den verkliga temperaturen blir

$$\eta_{\text{komp}} := 0.88$$

$$T_B := T_A + \frac{(T_{Bis} - T_A)}{\eta_{\text{komp}}} \quad T_B = 698.125 \text{ K}$$

Kompressorarbetet ges av

$$W_{BA} := C_p \cdot (T_B - T_A) \quad W_{BA} = 400.116 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Motsvarande beräkningar för turbinen

$$\eta_{\text{turbin}} := 0.90$$

$$T_{Dis} := \left(\frac{P_A}{P_B} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \cdot T_C \quad T_{Dis} = 691.935 \text{ K} \quad T_D := T_C + (T_{Dis} - T_C) \cdot \eta_{\text{turbin}}$$

$$T_D = 772.741 \text{ K}$$

Arbetet tillfört till i turbinen blir

$$W_{DC} := C_p \cdot (T_D - T_C) \quad W_{DC} = -730.895 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Den i brännkammaren tillförda effekten är

$$Q := C_p \cdot (T_C - T_B) \quad Q = 805.884 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad \eta := \frac{-W_{BA} - W_{DC}}{Q} \quad \eta = 0.41$$

Svar: Den termiska verkningsgraden är ca 41 %

3. Ett ämne A blandas med ett ämne B och innesluts i en behållare där **gas-vätske-jämvikt uppnås**. Temperaturen är 330 K och trycket mäts upp till 150 kPa. Ångtrycket för ämne B är så lågt att det får antas att gasfasen består av enbart ämne A. Ångtrycket för rent ämne A är vid 330 K 250 kPa. Dessutom gäller

- i) Ämnet A följer i gasfas tillståndsekvationen

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}$$

där $B = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$.

- ii) För vätskefasen gäller att

$$\frac{G_E}{RT} = Ax_Ax_B$$

där $A=0,5$.

- iii) Volymiteten i vätskefasen kan beräknas som $V_Ax_A + V_Bx_B$, där $V_A = 0,0005 \text{ mol/m}^3$ och $V_B = 0,0002 \text{ mol/m}^3$.

Beräkna med hjälp av dessa förutsättningar/uppgifter ett så noggrant värde som möjligt (dvs. med så få approximationer som möjligt) på molandelen av A i vätskefasen (x_A)! Förutsättning i), ii) och/eller iii) får bytas ut mot lämpligt vald approximation, men leder då till ett poängavdrag på 2, 3 resp. 1 poäng.

Ledning: Fullständig lösning kan kräva iteration. Lämpligt startvärde kan fås genom att först lösa uppgiften så approximativt som möjligt! Det räcker att redovisa 2 iterationer.

Observera att $x_B = 1 - x_A$

(7 p)

Lösningsförslag:

Vid gas-vätske-jämvikt måste som bekant fugaciteten i vätskefasen vara lika med fugaciteten i gasfasen. Med de mest noggranna (dvs de som tar hänsyn till mest faktorer) uttrycken för fugaciteterna så fås (E-L ekvationen ovanför ekv 11.1 eller från fig 11.2)

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i \hat{\phi}_i^{sat} P_i^{sat} \exp \left[\frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \right]$$

Vi har bara A i gasfasen, vilket gör att vi kan teckna den sökta molandelen som

$$x_A = \frac{\hat{\phi}_A P}{\gamma_A \hat{\phi}_A^{sat} P_A^{sat} \exp \left[\frac{V_A^L (P - P_A^{sat})}{RT} \right]}$$

Om vi nu approximerar fugacitets- och aktivitetsfaktorer med 1, så har vi Raults lag

$$x_A^{start} = \frac{P}{P_A^{sat}} = \frac{150}{250} = 0,60$$

För att få ett noggrannare värde, så behöver vi kunna beräkna bl.a.

fugacitetskoefficienterna i gasfas. En sådan kan fås om vi har en tillståndsekvation och en sådan finns i uppgiftstexten, förutsättning i). Det är virialekvationen som är given, och för den så finns i boken ett färdigt uttryck för fugacitetskoefficienten, nämligen (ekv. 8.29)

$$\ln \varphi = \frac{BP}{RT} \Rightarrow \varphi_A = \exp\left(\frac{BP_A}{RT}\right) = 1,0333 \quad \varphi_A^{sat} = \exp\left(\frac{BP_A^{sat}}{RT}\right) = 1,0562$$

Aktivitetsfaktorn i vätskefasen får vi från förutsättning 2, som är den s.k. "one-parameter Margule"s aktivitetsfaktormodell. För den gäller enligt exempel 11.4, ekv 11.16:

$$\ln \gamma_A = Ax_B^2 \Rightarrow \gamma_A = \exp A(1-x_A)^2 = 1,083 \quad (\text{med } x_A = x_A^{start})$$

Till sist så behöver vi ett värde på den s.k. Poynting-korrektionen

$$\exp\left[\frac{V_A^L(P - P_A^{sat})}{RT}\right] = 0,9819$$

Med detta kan vi göra en första iteration och får då $x_A=0,552$, en andra iteration ger $x_A=0,541$.

4. a) En viss mängd $N_2(g)$ har volymen 1.00 dm^3 vid trycket 1.00 bar och temperaturen 25.00°C . Hur stor blir ändringen i entropi, ΔS , och Helmholtz fria energi, ΔA , om gasen värms till 75.00°C och samtidigt tillåts expandera till volymen 2.00 dm^3 ? Du får betrakta $N_2(g)$ som en ideal gas med den konstanta värmekapaciteten $C_V = 5R/2$. Standardentropin för $N_2(g)$ vid 25.00°C är $S^\circ = 191.61 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Standardtryck: 1 bar . (4 p)

b) Den mest sannolika farten för N_2 vid 25.00°C är 421 m s^{-1} . Beräkna med hjälp av denna uppgift den mest sannolika farten för N_2 respektive Cl_2 vid 75.00°C . Hur påverkar fartskillnaden trycket som de två gaserna utövar? Förklara resultatet i fysikaliska termer! (2 p)

Totalt: 6 poäng

5. För metanol i jämvikt med sin egen ånga, $CH_3OH(l) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$, gäller vid 298.15 K följande termodynamiska data ($P^\circ = 1 \text{ bar}$):

	$CH_3OH(l)$	$CH_3OH(g)$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-238.66	-200.66
$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	126.80	239.81
$C_p^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	81.60	43.89

a) Utnytt informationen ovan för att beräkna ett så noggrant värde som möjligt för metanols jämviktsångtryck vid 75.00°C . (3 p)

b) Via NIST *Chemistry WebBook* hittar man data för T -beroendet hos metanols ångtryck, $\ln P = a - b/(c+T)$, $a = 11.9829$, $b = 3641.17$, $c = -33.50 \text{ K}$. Temperaturen skall anges i K och trycket erhålls i bar. Utnyttja dP/dT -informationen tillsammans med följande uppgifter om ångbildningsentalpi, $\Delta_{\text{vap}}H = 36.11 \text{ kJ mol}^{-1}$, och densitet, $\rho = 0.79 \text{ g cm}^{-3}$, för $CH_3OH(l)$ för att uppskatta andra virialkoefficienten, B , för $CH_3OH(g)$ vid 50.00°C . Virialkoefficienten definieras av tillståndsekvationen

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V}.$$

(3 p)

Totalt: 6 poäng

Kortfattade lösningsförslag till tentamen i Termodynamik 2009-08-27, uppgifterna 4 och 5

4.a) Betrakta först entropin. Med $P_1 = 1.00$ bar, $V_1 = 1$ dm³, $T_1 = 298.15$ K, $V_2 = 2$ dm³, $T_2 = 348.15$ K fås entropiändringen per mol (antag $C_V = 5R/2$ oberoende av T och ideal gas, Elliott/Lira s. 101):

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \approx 8.9858 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

$$\text{Ämnesmängden: } n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} \approx 0.040340 \text{ mol},$$

dvs $\Delta S = n \Delta S \approx \mathbf{0.362}$ J K⁻¹. Eftersom gasen antas vara ideal och är vid trycket 1 bar gäller $S_1 = S^\circ = 191.61$ J K⁻¹ mol⁻¹, dvs per mol har vi $S_2 = S_1 + \Delta S \approx 200.596$ J K⁻¹ mol⁻¹. Definitionen av $A = U - TS$ ger:

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS).$$

Betrakta U :

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_V} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_0 dV = C_V dT \quad (\text{ideal gas}),$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V(T_2 - T_1) = 1039.31 \text{ J mol}^{-1}.$$

Entropibidraget till ΔA ges av

$$\Delta(TS) = T_2 S_2 - T_1 S_1 = 12708.90 \text{ J mol}^{-1}, \quad \text{dvs}$$

$$\Delta A = n \Delta A = n[\Delta U - \Delta(TS)] \approx \mathbf{-471} \text{ J}.$$

4.b) Eftersom $v \propto \sqrt{T/M}$ gäller

$$v_2 = v_1 \sqrt{\frac{M_1 T_2}{M_2 T_1}}, \quad v_1 = 421 \text{ m s}^{-1},$$

vilket med insatta molmassor och temperaturer ger **455** m s⁻¹ för N₂ och **286** m s⁻¹ för Cl₂. Vid samma temperatur och täthet har båda gaserna samma tryck (små icke-ideala effekter undantagna). Trycket beror på antalet

kollisioner med väggen per tidsenhet (proportionellt mot v) och molekylernas rörelsemängd (proportionell mot mv), dvs

$$P \propto mv^2 \propto m \times \left(\sqrt{\frac{T}{m}} \right)^2 = T,$$

i överensstämmelse med idealgaslagen.

5.a) 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:

$$\Delta H^\circ = -200660 - (-238660) = 38000 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 239.81 - 126.80 = 113.01 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta C_P^\circ = 43.89 - 81.60 = -37.71 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Räkna om entalpi- och entropiändringarna (ideal gas, isobar temperaturändring $T_1 = 298.15 \text{ K} \rightarrow T_2 = 348.15 \text{ K}$). Antag att ΔC_P är T -oberoende:

$$\Delta H^\circ(T_2) = \Delta H^\circ(T_1) + \Delta C_P^\circ(T_2 - T_1) \approx 36114.5 \text{ J mol}^{-1},$$

$$\Delta S^\circ(T_2) = \Delta S^\circ(T_1) + \Delta C_P^\circ \ln \frac{T_2}{T_1} \approx 107.164 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Beräkna ΔG° för processen vid 348.15 K:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \approx -1194.50 \text{ J mol}^{-1}.$$

Utnyttja nu $\Delta G^\circ = -RT \ln P/P^\circ \implies P \approx \mathbf{1.51}$ bar.

5.b) Vi behöver ångans molvolym, vilken kan bestämmas mha Clapeyrons ekvation (Elliott/Lira s. 259), $dP/dT = \Delta S/\Delta V$,

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

$$V^V = V^L + \frac{\Delta H}{PT(d \ln P/dT)}, \quad V^L = \frac{M}{\rho},$$

där vätskans molvolym är $V^L = 32.04 \cdot 10^{-3}/790 \approx 4.05570 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{b}{(T+c)^2} \approx 0.043400 \text{ K}^{-1}.$$

Vi behöver också räkna ut ångtrycket vid 323.15 K ($P \approx 55542 \text{ Pa}$). Vi erhåller (notera att V^L -termen är försumbar)

$$V^V = 4.05570 \cdot 10^{-5} + \frac{36110}{55542 \times 323.15 \times 0.043400} \approx 0.046397 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1},$$

vilket insatt i virialuttrycket ger $B \approx -\mathbf{1900} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.