

TENTAMEN I TERMODYNAMIK för K2, Kf2 och TM2 (KVM091 och KVM090) 2015-10-26 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 finns anslagna 2015-10-27 på Industriella energisystems och -teknikers anslagstavla.

Tentamen kommer att rättas anonymt. Resultat meddelas via LADOK senast 2015-11-09

Granskning får ske 2015-11-10 kl. 12.00 - 12.30 och 2015-11-17, kl. 12.00 - 12.30

i Industriella energisystems och -teknikers seminarierum (rum 1212). Därefter kan tentor hämtas ut från Energi och miljö's tentamensexpedition, EDIT-huset, plan 3, ingång Maskingränd, rum 3434A (öppet mån-fre 12.30-14.30)

1. I ett kondenskraftverk har man höjt verkningsgraden genom att tappa av ånga från turbinen och använda den för att värma returkondensatet. Värmningen sker i ett så kallat öppet kärl ("open feedwater preheater"). I detta kärl tillförs dels den avtappade ångan, dels kondensat från kondensorn som med hjälp av en pump har kommit upp i avtappningens trycknivå. Se figur nästa sida! Utloppet från kärlet antas bestå av mättad vätska. Även utloppet från kondensorn antas mättat. Pumpenergier får försummas. Följande data är också kända:

Punkt	P MPa	T °C	Ångandel (q) kg/kg
1	5,0	500	
2 och 3	0,4	250	
4	0,01		0,95

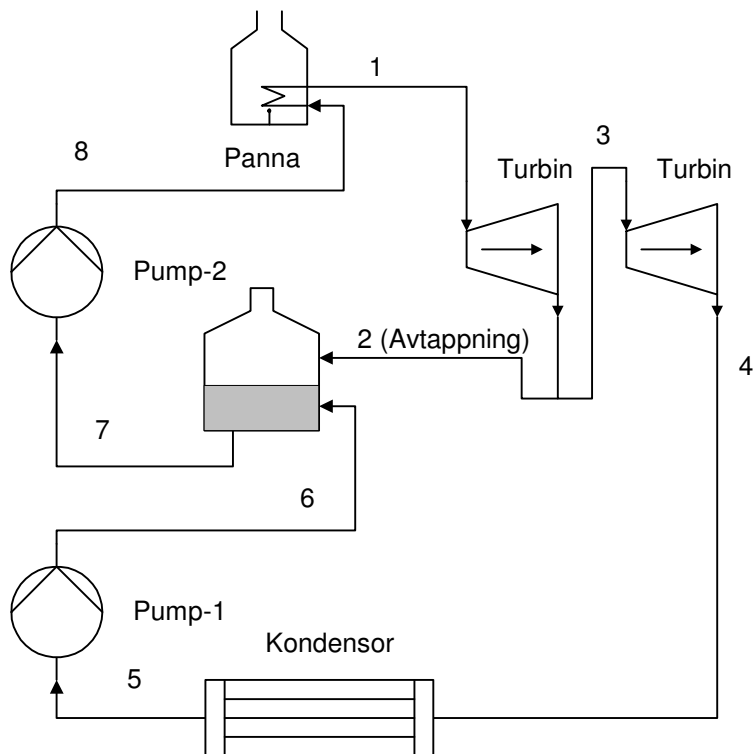
- a) Vad är den isentropiska verkningsgraden för första turbinen? (2 p)

- b) Vad är den termiska verkningsgraden för hela cykeln? (4 p)

Tips: Det kan vara praktiskt att införa en beteckning, t.ex. α , för den andel av massflödet genom turbin 1 som avtappas.

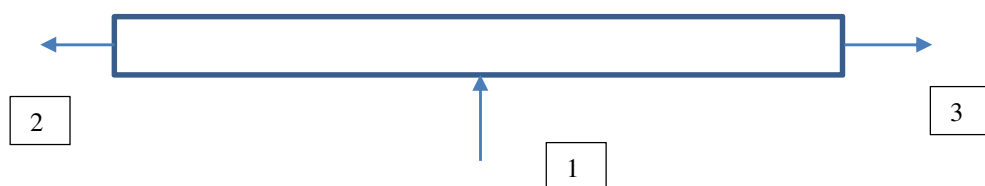
Alternativt får beräkningen av den termiska verkningsgraden göras för en vanlig ångkraftcykel, dvs. motsvarande system utan avtappning och ger då max 2 p.

OBS! Figur på nästa sida!



2. Vi har en utrustning (ett system) som har volymen 50 m^3 (konstant). Systemet är välisolerat, men det finns möjlighet att få ut arbete från systemet. Från början är systemet helt tomt. En ledning som innehåller kvävgas (N_2) med trycket $0,5 \text{ MPa}$ och temperaturen 300 K kopplas in och börjar fylla systemet (som inte har något utlopp). När trycket i systemet kommer upp i $0,5 \text{ MPa}$ så avslutas tillförseln. Systemet har då temperaturen 250 K . Hur stort arbete (i MJ) har systemet då levererat? Kvävgasen får anses som ideal med konstant $C_p = 3,5R$ och kinetiska energier får försummas. (6 p)
3. I marknadsföringen av en utrustning (se principfigur) så påstås att det med ett inlopp (luft) på $20 \text{ }^\circ\text{C}$ och 200 kPa går att få ett utlopp med temperaturen $0 \text{ }^\circ\text{C}$ (ström 2) och ett med $45 \text{ }^\circ\text{C}$ (ström 3), båda med trycket 100 kPa . Undersök med hjälp av lämplig beräkning om detta är termodynamiskt möjligt om
- utrustningen antas välisolerad (4 p)
 - utrustningen "läcker" 60 W värme vid $30 \text{ }^\circ\text{C}$ vid ett tillflöde på $0,1 \text{ mol/s}$ (2 p)

Luften får anses som ideal med konstant $C_p = 3,5R$



(totalt 6 p)

4. a) Temperaturberoendet hos ångbildningsentalpin (J mol^{-1}) för $\text{N}_2(l)$ kan approximeras med uttrycket (T i Kelvin) $\Delta_{\text{vap}}H = 8070 - 32.07T$, vilket antas vara giltigt i ett intervall kring normala kokpunkten (77.34 K vid 1.01325 bar). Härled följande uttryck för ångtryckets temperaturberoende (A , B och C är konstanter)

$$\ln P = A + B/T + C \ln T,$$

genom att sätta in $\Delta_{\text{vap}}H$ -sambandet ovan i Clapeyrons ekvation, försumma vätskans molvolym vid sidan av ångans och behandla ångan som en ideal gas. Utnyttja sambandet för att *beräkna* ångtrycket vid trippelpunkten 63.14 K. (3 p)

b) För jämvikten $\text{N}_2(l) \rightleftharpoons \text{N}_2(g)$ gäller alltså att $P=1.01325$ bar då $T=77.34$ K (normala kokpunkten). Experiment visar att om temperaturen minskas med 0.5 K minskar ångtrycket till 0.95474 bar. Om temperaturen istället höjs 0.5 K över den normala kokpunkten ökar jämviktstrycket till 1.0741 bar. Densiteten för $\text{N}_2(l)$ vid 77.34 K är 808.0 kg m^{-3} . Den andra virialkoefficienten för $\text{N}_2(g)$ vid samma temperatur är $-267.6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Utnyttja de givna uppgifterna för att beräkna så noggranna värden som möjligt på entalpi- och entropiändringarna ($\Delta_{\text{vap}}H$ och $\Delta_{\text{vap}}S$) för ångbildning vid 77.34 K. **Tips:** Den trunkerade virialekvationen kan skrivas på formen $PV = RT + BP$. (3 p)

Totalt: 6 poäng

5. a) Blandningar av triklormetan (1) och 1,2-epoxibutan (2) har studerats vid 25°C [Francesconi *et al.*, *J. Chem. Eng. Data* **1996**, *41*, 310]:

x_1	0.000	0.228	0.431	0.617	0.810	1.000
y_1	0.000	0.145	0.400	0.710	0.915	1.000
$P_{\text{tot}}/\text{kPa}$	23.40	20.25	18.30	18.95	22.50	26.30

Blandningsentalpins avvikelser från idealt beteende har också studerats och man fann $H^E \approx -1100 \text{ J mol}^{-1}$ vid $x_1 = 0.810$ och 25°C . Beräkna $\Delta_{\text{mix}}H$, $\Delta_{\text{mix}}G$ och $\Delta_{\text{mix}}S$ samt G^E och S^E vid blandning av 0.810 mol triklormetan och 0.190 mol 1,2-epoxibutan vid 25°C . (4 p)

b) Beräkna aktiviteten av komponent 1 respektive 2 i en blandning med $x_1 = 0.431$ samt det totaltryck som skulle råda över en ideal blandning med denna sammansättning. Kommentera avvikelser från idealt beteende. (2 p)

Använd Raoult's lag som referens för aktiviteter/aktivitetsfaktorer i uppgift 5 a och b.

Totalt: 6 poäng

Lösningföreläsning för Termodynamiktentamen, tal 1-3, 26 oktober 2015

Definitioner $R_{\text{gas}} := 8.3143 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ $\text{kJ} := 1000 \cdot \text{J}$ $\text{MJ} := 10^6 \cdot \text{J}$

Uppgift 1 Kondenskraftverk - rankine-cykel med "open feedwater preheater"

- a) Sökt är isentropverkningsgraden för första turbinen, η_1 .
Den definieras som $\eta_1 = W(\text{verkligt})/W(\text{idealt}) = (H_2 - H_1)/(H_{2\text{idealt}} - H_1)$.
Vi behöver alltså få fram värden på H_1 , H_2 och H_2 idealt.

Ur givna data fås följande värden ur tabell för överhettad ånga i E/L:

$$\overset{\text{www}}{H_1} := 3434.7 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad S_1 := 6.9781 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad \overset{\text{www}}{H_2} := 2964.5 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

- a) För att beräkna verkningsgraden så behöver vi också entalpi efter ideal expansion, $H_{2\text{is}}$.
 $S_{2\text{is}}$ är lika med S_1 , och koll i tabellen för 0,4 MPa gör att vi ser att vi hamnar mellan 150 och 200 C

Linjär interpolation ger $\text{andel_av_intervall} := \frac{S_1 - 6.9306 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}}{(7.1723 - 6.9306) \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}} = 0.197$

Vilket ger $H_{2\text{is}} := 2752.8 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + \text{andel_av_intervall} \cdot (2860.9 - 2752.8) \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 2.774 \times 10^3 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$

$$\eta_1 := \frac{H_2 - H_1}{H_{2\text{is}} - H_1} = 0.712$$

- b) Sökt är den termiska verkningsgraden. För att få fram den, så behöver vi ha reda på hur stor andel α av turbininloppet som avtappas. En energibalans över "preheatern" ger oss följande

$$0 \equiv \alpha \cdot H_2 + (1 - \alpha)H_6 - H_7$$

Vi behöver alltså ytterligare entalpier. Från givna data och tabeller så har vi

Mättad vätska, kondensortryck $H_{\text{kondL}} := 191.81 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ $H_5 := H_{\text{kondL}}$

Mättad vätska, 0.4 MPa $H_7 := 604.66 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ Pumparbete försummat ger $H_6 := H_5$

Vi får då

$$\alpha := \frac{H7 - H6}{H2 - H6} = 0.149 \quad \text{dvs. 15\% av flödet genom turbin 1 avtappas}$$

Den termiska verkningsgraden $\eta_{\theta} = \text{Levererat arbete/tillfört värme} = (-W1-W2)/QH$ blir då i detta fall

$$\eta_{\theta} \equiv \frac{H1 - H2 + (1 - \alpha) \cdot (H3 - H4)}{H1 - H8}$$

Vi behöver alltså ytterligare några entalpier

$$H3 := H2$$

$$q4 := 0.95 \quad H_{\text{kondV}} := 2583.86 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad H8 := H7$$

$$H4 := H_{\text{kondL}} \cdot (1 - q4) + H_{\text{kondV}} \cdot q4 = 2.464 \times 10^3 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\eta_{\theta} := \frac{H1 - H2 + (1 - \alpha) \cdot (H3 - H4)}{H1 - H8} = 0.317$$

Om vi inte gör någon avtappning (och vi antar punkt 4 oförändrad), så blir verkningsgraden istället

$$\eta_{\theta \text{alt}} := \frac{H1 - H4}{H1 - H5} = 0.299$$

Svar: a) Turbinens isentropverkningsgrad är 71,2 %

b) Cykelns termiska verkningsgrad är 31,7 %, alternativt utan avtappning så är den 29,9 % .

Uppgift 2 - energibalans

Vi har ett från början helt tomt system med en viss konstant volym. Systemet är välisolerat så $Q=0$, däremot kan det leverera arbete. Vi ansluter det till en kvävgasledning och fyller systemet till ett visst tryck. Sökt är hur stort arbete (Work) systemet kan leverera!

$$\text{En energibalans ger} \quad \frac{d}{dt}(nU) \equiv \frac{d}{dt}(n_{\text{in}}) \cdot H_{\text{in}} + \frac{d}{dt} \text{Work}$$

Integrerar vi detta från start tills systemet blivit fyllt, så får vi $\text{Work} := \Delta(nU) - n_{\text{in}} \cdot H_{\text{in}}$

Givet i uppgiften är $T_{\text{in}} := 300 \cdot \text{K}$ $P_{\text{in}} := 0.5 \cdot \text{MPa}$ $\text{Volym} := 50 \cdot \text{m}^3$

$$P1 := 0 \cdot \text{MPa} \quad P2 := 0.5 \cdot \text{MPa} \quad T2 := 250 \cdot \text{K}$$

$$C_p := \frac{5}{2} \cdot R_{\text{gas}} \quad \text{vilket ger} \quad C_v := C_p - R_{\text{gas}}$$

Eftersom systemet ursprungligen är tomt så kan vi få mängden som kommit in direkt från idealgaslagen, då den är lika med mängden när fyllningen är avslutad.:

$$n_2 := \frac{P_2 \cdot \text{Volym}}{R_{\text{gas}} \cdot T_2} = 1.203 \times 10^4 \text{ mol} \quad n_{\text{in}} := n_2$$

Om vi nu använder att $H=U+PV=(\text{idealgas})=U+R_{\text{gas}}T$ och att $\Delta U=C_v\Delta T$ så fås

$$\text{Work} \equiv \Delta(nU) - n_{\text{in}} \cdot H_{\text{in}} \equiv n_2 \cdot U(T_2) - n_2 \cdot U(T_{\text{in}}) - n_2 \cdot R_{\text{gas}} \cdot T_{\text{in}} \quad \text{dvs.}$$

$$\text{Work} := n_2 \cdot C_v \cdot (T_2 - T_{\text{in}}) - n_2 \cdot R_{\text{gas}} \cdot T_{\text{in}} = -37.5 \cdot \text{MJ}$$

Svar: Systemet har levererat 37,5 MW arbete

Uppgift 3 - Energi och entropibalans

Vi har att undersöka om det är termodynamiskt möjligt att från en ström med givna tryck och temperaturer går att få en med lägre temperatur och en med högre och detta utan att utbyta arbete med omgivningen. I a) utbyts inte heller någon värme.

Givna data:

$$P_1 := 200 \cdot \text{kPa} \quad T_1 := (20 + 273.15) \cdot \text{K} \quad C_p := 3.5 \cdot R_{\text{gas}}$$

$$P_2 := 100 \cdot \text{kPa} \quad T_2 := 263.15 \cdot \text{K}$$

$$P_3 := 100 \cdot \text{kPa} \quad T_3 := (35 + 273.15) \cdot \text{K}$$

Andel av flödet i ström 1 som går i ström 2 betecknas som α

$$\text{Energibalans} \quad 0 \equiv n_1 \cdot [H_1 - \alpha H_2 - (1 - \alpha) H_3] + Q_{\text{leak}}$$

Energibalansmässigt är det möjligt om andelen α är mellan 0 och 1!

Vi behöver också kolla om andra huvudsatsen är uppfylld, dvs om $S_{\text{gen}} > 0$.

a) Adiabatiskt alltså $Q_{\text{leak}}=0$

$$\alpha_a := \frac{C_p \cdot (T_1 - T_3)}{C_p \cdot (T_2 - T_3)} = 0.333$$

$$\text{Entropibalans} \quad 0 \equiv S_1 - \alpha S_2 - (1 - \alpha) S_3 + S_{\text{gen_per_mol}}$$

$$S_{\text{gen_per_mol}} \equiv \alpha(S_2 - S_1) + (1 - \alpha)(S_3 - S_1)$$

$$\text{Använd} \quad \Delta \text{Sig} \equiv C_p \cdot \ln\left(\frac{T}{T_i}\right) - R \ln\left(\frac{P}{P_i}\right)$$

$$S_{\text{gen_per_mol}}(\alpha) := \alpha \cdot \left(C_p \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R_{\text{gas}} \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \right) + (1 - \alpha) \cdot \left(C_p \cdot \ln\left(\frac{T_3}{T_1}\right) - R_{\text{gas}} \cdot \ln\left(\frac{P_3}{P_1}\right) \right)$$

$$S_{\text{gen_per_mol}}(\alpha) = 5.684 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad \text{dvs. Sgen är } > 0$$

b) Vi har ett värmeläckage

$$\alpha_b := \frac{n_1 \cdot C_p \cdot (T_1 - T_3) + Q_{\text{leak}}}{n_1 \cdot C_p \cdot (T_2 - T_3)} = 0.792$$

$$n_1 := 0.1 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{s}} \quad Q_{\text{leak}} := -60 \cdot \text{W}$$

Vi behöver också lägga till en term för värmeläckaget i entropibalansen

$$S_{\text{gen}_b} := S_{\text{gen_per_mol}}(\alpha_b) \cdot n_1 + \frac{Q_{\text{leak}}}{(30 + 273.15) \cdot \text{K}} = 0.16 \cdot \frac{\text{W}}{\text{K}} \quad \text{dvs. Sgen } > 0 !$$

Svar: I båda fallen uppfylls både första och andra huvudsatsen, vilket innebär att processen är möjlig. En utrustning som gör detta finns i verkligheten och kallas bland annat för Vortex-tub. Det hela bygger på att internt omvandla mellan kinetisk och inre energi.

Kortfattade lösningsförslag till tentamen i Termodynamik 2015-10-26, uppgifterna 4 och 5

4.a) Vi har att $\Delta_{\text{vap}}H = a + bT$, $a = 8070 \text{ J mol}^{-1}$, $b = -32.07 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
Utnyttja Clapeyrons ekvation, försumma vätskans molvolym, behandla ångan som en ideal gas:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T\Delta V} \approx \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{TV} \approx \frac{P\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}, \text{ dvs,}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}dT = \frac{a + bT}{RT^2}dT = \frac{1}{R} \left(\frac{a}{T^2} + \frac{b}{T} \right) dT.$$

Integrera från (T_b, P_b) till (T, P) :

$$\ln \frac{P}{P_b} = -\frac{a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b} \right) + \frac{b}{R} \ln \frac{T}{T_b}.$$

Sätt in värden på a och b samt kokpunktsdata ($T_b = 77.34 \text{ K}$, $P_b = 101325 \text{ Pa}$):

$$\ln(P/\text{Pa}) = 40.8474 - 970.5968/T - 3.8571 \ln T, \quad (T \text{ i Kelvin})$$

För P uttryckt i bar blir den konstanta termen 29.3345; i atm 29.3214; i Torr 35.9547. Med $T = 63.14 \text{ K}$ får vi $P = 13176 \text{ Pa} \approx \mathbf{0.1318}$ bar, ca 5% över det experimentella värdet 0.1252 bar.

4.b) Utgå från Clapeyrons ekvation, utnyttja approximationerna:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T(V^V - V^L)}$$

Uppskatta derivatan som en finit differenskvot (centrerad kring $T = 77.34 \text{ K}$):

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{(1.0741 - 0.95474) \cdot 10^5}{77.84 - 76.84} = 11936.0 \text{ Pa K}^{-1}.$$

Uppskatta ångans molvolym mha den trunkerade virialekvationen:

$$V^V = \frac{RT}{P} + B \approx 6.07872 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Uppskatta vätskans molvolym mha densiteten och molmassan ($M = 28.01345 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$):

$$V^L = \frac{M}{\rho} \approx 3.46701 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Insättning i Clapeyrons ekvation ger $\Delta_{\text{vap}}H \approx 5.579 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ångbildningsentropin ges (eftersom vi har jämvikt) av $\Delta_{\text{vap}}S = \Delta_{\text{vap}}H/T \approx 72.14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Resultatet är i mycket god överensstämmelse med experimentella data och signifikant bättre än vad man får via Clausius-Clapeyrons ekvation ($\Delta_{\text{vap}}H \approx 5.858 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{vap}}S = \Delta_{\text{vap}}H/T \approx 75.86 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

5.a) Aktivitetsfaktorerna fås via $a_i = \gamma_i x_i = P_i/P_i^*$, där $P_1^* = 26.30 \text{ kPa}$ och $P_2^* = 23.40 \text{ kPa}$:

$$\begin{aligned}\gamma_1 &= \frac{y_1 P_{\text{tot}}}{P_1^* x_1} = 0.96641, \\ \gamma_2 &= \frac{(1 - y_1) P_{\text{tot}}}{P_2^* (1 - x_1)} = 0.43016.\end{aligned}$$

Blandningsentalpin ges av $\Delta_{\text{mix}}H = H^E = -1100 \text{ J mol}^{-1}$ (eftersom $\Delta_{\text{mix}}H^{\text{is}} = 0$). Fria blandningsenergin ges av

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT[x_1 \ln(\gamma_1 x_1) + x_2 \ln(\gamma_2 x_2)] = -1671.26 \approx -1670 \text{ J mol}^{-1}.$$

Blandningsentropin ges av

$$\Delta_{\text{mix}}S = (\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{mix}}G)/T = 1.91602 \approx 1.92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

För det ideala systemet är $\gamma_i = 1$ och $\Delta_{\text{mix}}G^{\text{is}} \approx -1205.33 \text{ J mol}^{-1}$ och $\Delta_{\text{mix}}S^{\text{is}} \approx 4.04269 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, vilket ger $G^E \approx -466 \text{ J mol}^{-1}$ och $S^E \approx -2.13 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

5.b) Aktiviteterna vid $x_1 = 0.431$ (motsvarande $x_2 = 1 - x_1 = 0.569$):

$$\begin{aligned}a_1 &= \frac{P_1}{P_1^*} = \frac{y_1 P_{\text{tot}}}{P_1^*} = 0.278, \\ a_2 &= \frac{P_2}{P_2^*} = \frac{(1 - y_1) P_{\text{tot}}}{P_2^*} = 0.469.\end{aligned}$$

Vi ser att aktiviteterna (som kan uppfattas som "effektiva molbråk") är mindre än molbråken i vätskefas av respektive komponent, dvs partialtrycken $P_i = a_i P_i^*$ kommer att bli lägre än vad Raoult's lag ger: $P_1 = x_1 P_1^* \approx 11.3353 \text{ kPa}$ och $P_2 = x_2 P_2^* \approx 13.3146 \text{ kPa}$. Totaltrycket över en ideal blandning skulle alltså vara $P = P_1 + P_2 \approx 24.6 \text{ kPa}$, dvs avsevärt högre än vad som uppmätts. Orsaken till att systemet uppvisar ett kokpunktsminimum (vid $x_1 \approx 0.48$) är kraftig attraktiv växelverkan mellan triklormetan och 1,2-epoxibutan (vi noterar att $\Delta_{\text{mix}}H$ är negativ och stor).