

TENTAMEN I TERMODYNAMIK för K2, Kf2 och TM2 (KVM091 och KVM090) 2016-10-24 kl. 14.00 - 18.00 med korrigeringar gjorda under tentamen

Hjälpmedel: Kursböckerna "Elliott-Lira: Introductory Chemical Engineering Thermodynamics" inklusive utdelat "Komplettering av föreläsningmaterial" (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 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. 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 2016-10-25 på kurshemsidan (Pingpong).

Tentamen kommer att rättas anonymt. Resultat meddelas via LADOK senast 2016-11-14

Granskning får ske 2016-11-15 kl. 12.00 - 12.30 och 2016-11-22, kl. 12.00 - 12.30 i seminarierum 3233 (Kemihuset, plan 3, längst ut mot Gibraltargatan)

1. För en ångkraftcykel (Rankine cycle) så finns en del tekniska begränsningar som sätter gränser för vilka temperaturer och tryck som kan användas. Två av dessa är att temperaturen in till turbinen inte får bli för hög på grund av materialproblem och att ångfraktionen ut från turbinen inte får bli för låg på grund av risk för erosion. Din uppgift är att undersöka vad dessa begränsningar innebär för vilka tryck in till turbinen som kan bli aktuella.

Antag att vi har en standard ångkraftcykel med kondenseringstemperaturen 20 °C och att ångfraktionen ut från turbinen är 0,85 (som är den undre gränsen).

a) Om turbinen kan anses ideal, vilket är då det högsta tryck (av de som finns tabellerade i Elliott/Lira eller annan motsvarande ångtabell) som kan användas i inloppet till turbinen utan att temperaturen där överskrider 600 °C?

b) Samma uppgift som i a), men med antagandet att det i turbinen sker en entropigenerering på 0,52 kJ/(kg K).

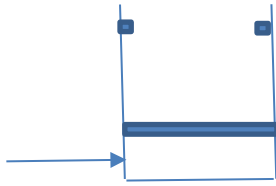
c) Vi utgår nu från det inloppstryck du kommit fram till i a) och justerar inloppstemperaturen till 600 °C. Vad blir cykelns termiska verkningsgrad om turbinen kan anses ideal och kondenseringstemperaturen är 20 °C? **OBS! Ångfraktionen behöver inte vara 0,85.**

Du får anta att pumparbetet är försumbart, att utloppet från kondensorn är mättad vätska och att förloppen i förångare och kondensor är isobara.

Har du inte löst a) så får du anta att inloppstrycket är 2 MPa.

Totalt (6 p)

2. En behållare innehåller från början luft med temperaturen 290 K, trycket 300 kPa och volymen är 0,25 m³.



En ledning med luft som har trycket 500 kPa och temperaturen 600 K ansluts. Detta gör att volymen i behållaren till att börja med ökar, eftersom behållarens ”lock” kan röra sig uppåt. Detta fortgår tills locket kommer upp till några stoppklossar. Volymen har då ökat till 1 m³. Förloppet så långt kan ses som isobart. Påfyllningen fortsätter tills trycket kommer upp till 400 kPa, då temperaturen uppmäts till 350 K.

- Hur många mol luft har tillförts behållaren?
- Hur stort arbete (i kJ) har tillförts/frånförts systemet (=innehållet i behållaren)?
- Hur mycket värme (i kJ) har tillförts/frånförts systemet?

Eventuella ändringar i potentiell och kinetisk energi får försummas. Luft får ses som idealgas med $C_p = 3,5R$.

Totalt

(6 p)

3. I en gasström så har vi en blandning av 70 mol% n-pentan (ämne 1) och 30 mol % n-heptan (ämne 2). Ämnena är likartade, så man kan anta att de bildar en ideal blandning. Deras ångtryck ges av

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_{ref}}\right) = 10,422 - \frac{26799}{RT}$$

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_{ref}}\right) = 11,431 - \frac{35200}{RT}$$

där $P_{ref} = 100$ kPa.

Gasströmmen passerar genom en kondensor. Förloppet är isobart.

- Vilket är det lägsta tryck som kondensationen kan ske vid om vi vill att utloppet skall bestå av enbart vätska med temperaturen 330 K? Vilken sammansättning har den sista kvarvarande gasbubblan innan allt har kondenserat?
- Antag att gasströmmen från början har temperaturen 375 K. Om kondensationen sker vid det tryck du fått fram i a), vid vilken temperatur bildas de första vätskedropparna? Om du inte löst uppgift a) så får beräkningen alternativt göras för kondensationstrycket 100 kPa.

Kommentar: Lämpliga approximationer får göras med kommentar om deras giltighet. Om iterativ lösning krävs för någon av deluppgifterna, så behöver maximalt 3 iterationer redovisas.

Totalt

(6 p)

4. Vid trippelpunkten (där alla tre faserna står i jämvikt med varandra) för bensen (B), $B(s) \rightleftharpoons B(l) \rightleftharpoons B(g)$, är temperaturen 278.69 K, trycket 4782 Pa och smältentalpin ($\Delta_{\text{fus}}H$) 9866 J mol⁻¹. Vid 25.00°C har flytande bensen, B(l), ångtrycket 12690 Pa. Utnyttja givna data för att beräkna:

a) Ångbildningsentalpin för ångbildning från vätska ($\Delta_{\text{vap}}H$). (1 p)

b) Ångtrycket över fast bensen, B(s), vid 0.00°C. (2 p)

c) ΔH° , ΔS° samt jämviktskonstanten för $B(s) \rightleftharpoons B(g)$ vid temperaturen 0.00°C. Notera att entalpi- och entropiändringen vid standardtillstånd (1 bar) efterfrågas. (3 p)

Redogör för approximationer och antaganden.

Totalt: 6 poäng

5. a) Härled, utgående från huvudsatser och definitioner samt generella räkne-regler för partiella derivator, sambandet

$$C_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P .$$

(3 p)

b) Ett motsvarande samband kan härledas för den isokora värmekapaciteten:

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right)_V .$$

Visa, utgående från dessa två samband för C_P respektive C_V , att

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P .$$

I denna deluppgift behöver du *inte* gå tillbaka till huvudsatserna, men du skall, vid behov, motivera stegen i härledningen.

Ett tips, som kan komma till användning i härledningen: Om man väljer att betrakta $S = S(T, V)$ gäller generellt $dS = (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV$. Från ekvationen kan entropins T -beroende vid konstant tryck uttryckas i termer av andra derivator. (3 p)

Totalt: 6 poäng

Definitioner: $\text{kJ} := 1000 \cdot \text{J}$ $R := 8.3143 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

Lösningsförslag Termodynamik KVM091 2016-10-24

Uppgift 1 - Rankinecykel

Uppgiften går ut på att hitta högsta möjliga turbininloppstryck som uppfyller att inloppstemperaturen är lägre än 600 C och att ångfraktionen q ut ur turbinen överstiger 0,85.

Numrering Punkt 3 = inlopp till turbin
 Punkt 4 = utlopp från turbin

Givet är: $t_4 = 20 \text{ C}$ $q_4 := 0.85$

Från ångtabell (20 C) $S_{4L} := 0.2965 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$ $S_{4V} := 8.6660 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$

$$S_4 := S_{4L} + q_4 \cdot (S_{4V} - S_{4L}) = 7.411 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

a) Vi söker nu det maximala P_3 som med $S_3=S_4$ ger $t_3 < 600 \text{ C}$. Ur tabell fås då

$$P_{3a} := 3.5 \cdot \text{MPa}$$

b) Givet är $S_{\text{gen}} := 0.52 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$ vilket medför att $S_{3b} := S_4 - S_{\text{gen}} = 6.891 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$

Vi söker nu det maximala P_3 som med $S_3=6.891$ ger $t_3 < 600 \text{ C}$

$$P_{3b} := 10 \cdot \text{MPa} \quad (\text{ur ångtabell})$$

c) Vad blir den termiska verkningsgraden för fall a) när vi justerat upp temperaturen till 600 C?

Ur tabell för 3,5 MPa och 600 C

$$H_{3c} := 3678.9 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad S_{3c} := 7.4356 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Ideal förlopp i turbinen innebär att $S_{4c} := S_{3c}$

Ångfraktionen kommer att ändras något: $q_{4c} := \frac{S_{4c} - S_{4L}}{S_{4V} - S_{4L}} = 0.853$

Vi behöver entalpierna för mättad vätska och mättad ånga för att beräkna H_4

$$H_{4L} := 83.91 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad H_{4V} := 2537.43 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$H_{4c} := H_{4L} + (H_{4V} - H_{4L}) \cdot q_{4c} = 2.177 \times 10^3 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Termiska verkningsgraden η_θ är Levererat arbete dividerat med tillfört värme, dvs

$$\eta_\theta := \frac{H_{3c} - H_{4c}}{H_{3c} - H_{4L}} = 0.418$$

Alternativ uppgift: Samma som ovanstående, men med $P_{in}=2 \text{ MPa}$

$$H_{3alt} := 3690.7 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad S_{3alt} := 7.7043 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$q_{4alt} := \frac{S_{3alt} - S_{4L}}{S_{4V} - S_{4L}} = 0.885$$

$$H_{4alt} := H_{4L} + (H_{4V} - H_{4L}) \cdot q_{4alt} = 2.256 \times 10^3 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\eta_{\theta alt} := \frac{H_{3alt} - H_{4alt}}{H_{3alt} - H_{4L}} = 0.398$$

Svar: a) Högsta tryck är 3,5 MPa b) Högsta tryck är 10 MPa
c) Termiska verkningsgraden är 41,8 % (alternativt 39,8 %)

Uppgift 2 - Fyllning av tank med initialt föränderlig volym.

En cylinder innehåller initialt en viss mängd luft. Den fylls på med mer luft och det åstadkommer till att börja med att volymen ökar (trycket konstant). När volymen blir 1 m^3 så ökar inte volymen mer, men luftpåfyllningen fortsätter till ett visst tryck uppnått.

Tillståndet från början betecknas med 0 och sluttillståndet till 1. Den tillförda luften betecknas med "in".

$$\begin{aligned} \text{Givet: } P_0 &:= 300 \cdot \text{kPa} & T_0 &:= 290 \cdot \text{K} & V_0 &:= 0.25 \cdot \text{m}^3 \\ P_1 &:= 400 \cdot \text{kPa} & T_1 &:= 350 \cdot \text{K} & V_1 &:= 1 \cdot \text{m}^3 \\ P_{in} &:= 500 \cdot \text{kPa} & T_{in} &:= 600 \cdot \text{K} \\ C_p &:= \frac{5}{2} \cdot R & C_v &:= C_p - R \end{aligned}$$

a) Idealgaslagen kan användas för att beräkna hur mycket luft vi har från början och till slut i systemet

$$n_0 := \frac{P_0 \cdot V_0}{R \cdot T_0} = 31.106 \text{ mol} \quad n_1 := \frac{P_1 \cdot V_1}{R \cdot T_1} = 137.457 \text{ mol}$$

$$\text{Den tillförda mängden blir } \Delta n := n_1 - n_0 = 106.351 \text{ mol}$$

b) Vi söker arbetet

I detta fall har vi bara Volymsändringsarbete och det kan beräknas som

$$\text{Work} := \int_{V_0}^{V_1} -P dV \quad \text{vilket ger att} \quad \text{Work} := -P_0 \cdot (V_1 - V_0) = -225 \cdot \text{kJ}$$

c) Vi söker Värmet Q Energibalansen ger $\frac{d(nU)}{dt} = \frac{dn}{dt} H_{in} + \frac{dQ}{dt} + \frac{d\text{Work}}{dt}$

som integrerat och med $U=C_vT$ och $H=C_pT$ blir

$$Q := n_1 \cdot C_v \cdot T_1 - n_0 \cdot C_v \cdot T_0 - \Delta n \cdot C_p \cdot T_{in} - \text{Work} = -613.855 \cdot \text{kJ}$$

Svar a) Behållaren fylls med 106 mol luft
b) Arbetet som tillförs är -225 kJ, dvs systemet utför arbete.
c) Värmet som tillförs är -614 kJ, dvs systemet kyls.

Uppgift 3 - Dagg- och bubbelpunkter

Vi har en gasblandning med given sammansättning som skall kondenseras.
Vi har en ekvation för de rena ämnenas ångtryck

Givet:

$$P_{\text{ref}} := 100 \cdot \text{kPa} \quad z := \begin{pmatrix} 0.7 \\ 0.3 \end{pmatrix} \quad a := \begin{pmatrix} 10.422 \\ 11.431 \end{pmatrix} \quad b := \begin{pmatrix} 26799 \\ 35200 \end{pmatrix} \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

där z är totalsammansättningen och a och b är koefficienter i uttrycket för ångtryck.

$$P_{\text{sat}}(T) := \exp\left(a - \frac{b}{R \cdot T}\right) \cdot P_{\text{ref}}$$

a) Vi söker nu tryck givet temperatur och sammansättning i vätskefasen

$$T_{\text{bubbel}} := 330 \cdot \text{K} \quad P_{\text{sata}} := P_{\text{sat}}(T_{\text{bubbel}}) = \begin{pmatrix} 192.437 \\ 24.702 \end{pmatrix} \cdot \text{kPa}$$

$$x := z \quad P_{\text{bub}} := x^T \cdot P_{\text{sata}} \quad P_{\text{bub}} = 142.117 \cdot \text{kPa}$$

$$y := \begin{pmatrix} \frac{P_{\text{sata}}}{P_{\text{bub}}} \\ x \end{pmatrix} \quad y = \begin{pmatrix} 0.948 \\ 0.052 \end{pmatrix}$$

b) Givet tryck och sammansättning i gasfasen y så söker vi nu T (daggpunkt)

$$P := P_{\text{bub}} \quad \underline{y} := z$$

Lösningsgång: Gissa en temperatur, beräkna resulterande x , kolla vad summa x_i blir. Om summan är mindre än 1, gissa lägre temp. Enligt givna data så bör temperaturen ligga mellan 320 K och 375 K, Vi börjar med att gissa 350 O

$$T_1 := 350 \cdot \text{K} \quad x := \begin{pmatrix} \frac{P}{P_{\text{sat}}(T_1)} \\ \underline{y} \end{pmatrix}$$

$$x_{\text{sum}} := \sum x = 1.125$$

Över 1, vilket betyder att P_{sat} är för lågt, vi får gissa nytt, högre T

$$T_2 := 353.7 \cdot \text{K} \quad \text{Vilket ger}$$

$$\vec{x}_w := \left(y \cdot \frac{P}{P_{\text{sat}}(T_2)} \right)$$

$$\vec{x}_{\text{sum}} := \sum x = 0.999$$

OK

Svar: a) Lämpligt tryck blir 142 kPa och sista bubblan består till 94 % av ämne 1.
b) Daggpunktstemperaturen blir 353,7 K

Lösningsförslag till tentamen i Termodynamik 2016-10-24, uppgifterna 4 och 5

4.a) Utgående från Clapeyrons ekvation med approximationerna att vätskans molvolym kan försummas vid sidan av ångans, att ångan kan betraktas som en ideal gas och att temperaturberoendet hos ångbildningsentalpin kan försummas erhåller vi Clausius-Clapeyrons ekvation:

$$\ln\left(\frac{P_3}{P_1}\right) = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Med $T_1 = 298.15$ K, $P_1 = 12690$ Pa, $T_3 = 278.69$ K, $P_3 = 4782$ Pa erhåller vi $\Delta_{\text{vap}}H \approx \mathbf{34.65}$ kJ mol⁻¹.

4.b) Sublimationsentalpin ges av $\Delta_{\text{sub}}H = \Delta_{\text{fus}}H + \Delta_{\text{vap}}H \approx 44514$ J mol⁻¹. Detta insatt i samma typ av ekvation som ovan ger

$$P_2 = P_3 \exp\left[-\frac{\Delta_{\text{sub}}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3}\right)\right],$$

vilket med $T_2 = 273.15$ K ger $P_2 \approx \mathbf{3239}$ Pa.

4.c) Jämviktskonstanten ges av:

$$K = \frac{a_{\text{B(g)}}}{a_{\text{B(s)}}} \approx \frac{(P_{\text{B}}/P^\circ)}{1} = \mathbf{0.03239},$$

där vi utnyttjat att aktiviteten för kondenserade faser approximativt kan sättas till 1. Vi approximerar också fugaciteten med trycket. Enligt definitionen av G har vi att $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Eftersom vi betraktar ångan som en ideal gas gäller att $\Delta H^\circ = \Delta H = \mathbf{44.51}$ kJ mol⁻¹. Vidare gäller att $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, dvs

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \approx \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{T} + R \ln K \approx \mathbf{134}$$
 J mol⁻¹ K⁻¹.

5.a) Definitioner: $G = H - TS$, $H = U + PV$, $C_P = (\partial H / \partial T)_P$.

$$dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT.$$

1:a huvudsatsen (slutet system, reversibelt EC-arbete): $dU = dQ \overbrace{-PdV}^{\text{dW}}$,
2:a huvudsatsen (reversibelt): $dS = dQ/T$, utnyttjas ovan \implies

$$dU = TdS - PdV,$$

$$dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP = TdS + VdP,$$

$$dG = \underbrace{TdS + VdP}_{\text{dH}} - TdS - SdT = -SdT + VdP,$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P,$$

Vi behöver nu ett samband mellan entropin och den isobara värmekapaciteten. Från den fundamentala ekvationen för dH fås

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P,$$

dvs

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}.$$

Insatt i uttrycket för andraderivatatan av G fås slutligen

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{C_P}{T}, \quad \text{dvs} \quad C_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P.$$

Q.E.D.

5.b) Genom att utnyttja de de fundamentala ekvationerna

$dA = -SdT - PdV$ och $dG = -SdT + VdP$ fås

$$C_P - C_V = T \left\{ \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right) \right]_V - \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) \right]_P \right\} = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right].$$

Betrakta $S = S(T, V)$:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV.$$

Dividera med dT vid konstant P :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

där Maxwellrelationen $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$ utnyttjats i sista likheten.

Insatt i ekvationen för $C_P - C_V$ erhålls

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Q.E.D.

En kommentar: För en ideal gas, $PV = RT$, fås $C_P - C_V = T(R/V)(R/P) = TR^2/RT = R$.