2.10 Entalpi

$H = U + pV$ = systemets entalpi ; en tilstandsfunksjon

$$\Rightarrow C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \left(\frac{dU + p\,dV}{dT}\right)_p = \left(\frac{d(U+pV)}{dT}\right)_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p$$

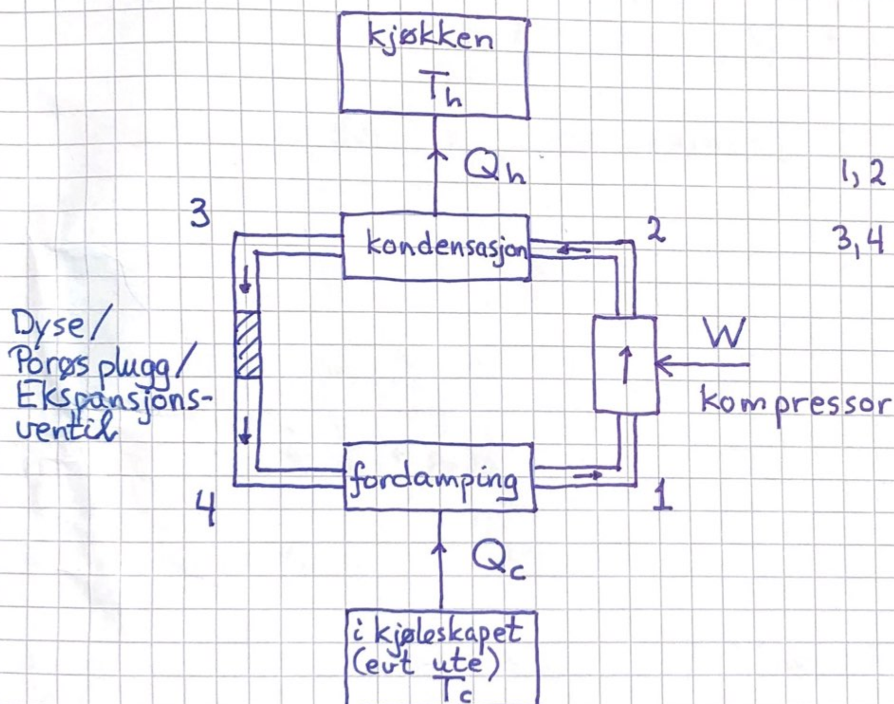
$$C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V$$

$\Rightarrow$ H spiller samme rolle i isobar prosess som U i isokor prosess

2.11 Joule-Thomson-effekten

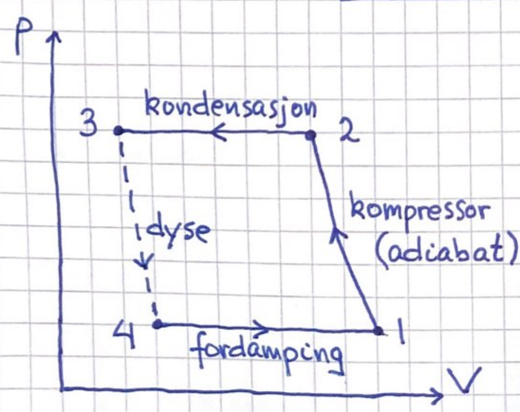
[Thomson = Kelvin]

Viktig i kjøleskap og varmepumper.



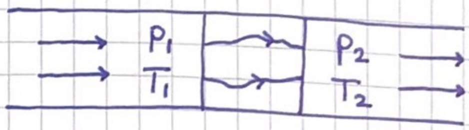
1, 2: gass

3, 4: væske + gass



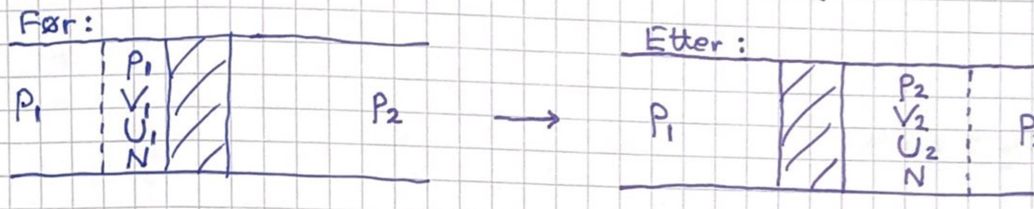
Kjølemediet presses gjennom dysen. Irreversibel prosess med betydelig trykkfall.

Vi ser nærmere på dysen:



$p_2 < p_1$

Antar adiabatisk prosess og følger gitt fluidmengde som utvider seg fra volum V_1 til V_2:



Arbeid utført av systemet på omgivelsene:

$$W = \int_{V_1}^{0} p_1 \, dV + \int_{0}^{V_2} p_2 \, dV = -p_1 V_1 + p_2 V_2$$

Endring i systemets indre energi:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

1. lov:

$$\Delta U + W = Q = 0$$

$$\Rightarrow \quad U_2 - U_1 - p_1 V_1 + p_2 V_2 = 0$$

$$\Rightarrow \quad U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1$$

$\Rightarrow \quad H_2 = H_1$; entalpien er konstant ;
prosessen er isentalpisk

Vi ønsker avkjøling dersom kjøleskapet / varmepumpa skal virke.

Aktuelle tilstandsvariable nå: p, T, H

Med $T = T(p, H)$:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H dp + \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p dH \overset{dH=0}{=} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H dp \equiv \mu_{JT} \, dp$$

Joule-Thomson-koeffisienten: $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$

Fra 3 til 4 s. 22 er $dp < 0$, og vi ønsker $dT < 0$

$\Rightarrow$ Avkjøling oppnås <u>når</u> $\mu_{JT} > 0$

Eks: Beregn μ_{JT} for ideell gass

Løsn:

$$\underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H}_{\mu_{JT}} \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}_{C_p} = -1 \qquad \text{(syklisk regel)}$$

$$\Rightarrow \quad \mu_{JT} = -C_p^{-1}(\partial H/\partial p)_T = \underline{\underline{0}}, \quad \text{fordi:}$$

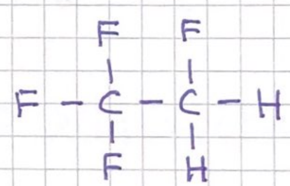
$$(\partial H/\partial p)_T = [\partial U(T)/\partial p]_T + \{\partial [p \cdot V(p,T)]/\partial p\}_T$$

$$= 0 + V + p \underbrace{(\partial V/\partial p)_T}_{-V/p} = 0$$

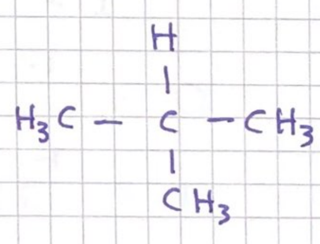
Dvs, kan ikke bruke <u>ideell</u> gass i kjøleskap/varmepumper.

Et par vanlige kjølemedier:

- $C_2H_2F_4$; 1,1,1,2-tetrafluoroetan (R-134a)

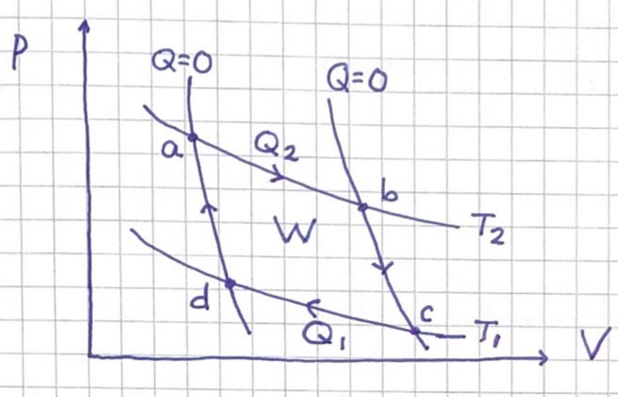


- CO_2
- Isobutan, C_4H_{10} (R-600a)



2.12 Carnotprosessen

Reversibel kretsprosess som består av to isotermer og to adiabater:



Varmekraftmaskin: Med klokka. Tilført varme Q_2 ($Q_2>0$) brukes til å få gjort nyttig arbeid W. ($W>0$)

Virkningsgrad: η = nytte/kostnad = W/Q_2 ($Q_1<0$)

(PCH 3.3)

Kjøleskap, varmepumpe: Mot klokka. Tilført arbeid W ($W<0$) brukes til å fjerne varme Q_1 fra kjøleskapet ($Q_1 > 0$) eller tilføre varme Q_2 i stua ($Q_2<0$).

Effektfaktor (virkningsgrad): $\varepsilon_K = |Q_1/W|$; $\varepsilon_V = |Q_2/W|$

Fra før: $\oint dU = 0 \Rightarrow W = Q_2 + Q_1$

$$\Rightarrow \eta = (Q_2+Q_1)/Q_2 = 1 - |Q_1|/Q_2 < 1$$

$$\varepsilon_K = |Q_1/(Q_1+Q_2)| = \left|1 - |Q_2|/Q_1\right|^{-1} > 0$$

$$\varepsilon_V = |Q_2/(Q_2+Q_1)| = \left|1 - Q_1/|Q_2|\right|^{-1} > 1$$

La oss anta ideell gass. Da er:

- $\Delta U = 0$ langs isotermene
- $T \cdot V^{\gamma-1}$ = konst. langs adiabatene

$$\Rightarrow \quad Q_2 = W_{ab} = nRT_2 \ln(V_b/V_a)$$

$$Q_1 = W_{cd} = nRT_1 \ln(V_d/V_c)$$

$$\left.\begin{array}{l} T_1 V_d^{\gamma-1} = T_2 V_a^{\gamma-1} \Rightarrow T_1/T_2 = (V_a/V_d)^{\gamma-1} \\ T_1 V_c^{\gamma-1} = T_2 V_b^{\gamma-1} \Rightarrow T_1/T_2 = (V_b/V_c)^{\gamma-1} \end{array}\right\} \Rightarrow \begin{array}{c} V_a/V_d = V_b/V_c \\ \Downarrow \\ V_b/V_a = V_c/V_d \end{array}$$

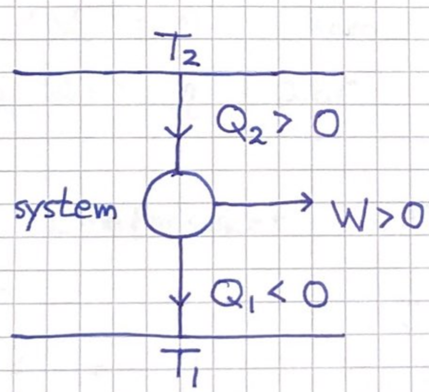
$$\Rightarrow \quad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{\ln(V_d/V_c)}{\ln(V_b/V_a)} = -\frac{T_1}{T_2}$$

Dermed; med ideell gass i Carnotmaskiner:

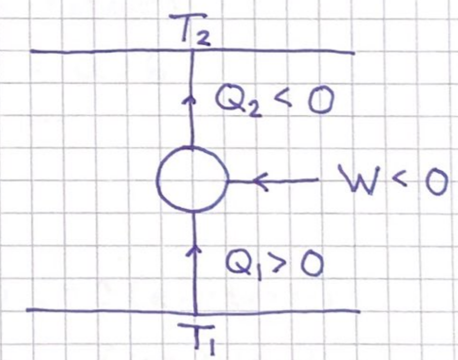
$$\eta_c = 1 - T_1/T_2 \; ; \quad \varepsilon_{Kc} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \; ; \quad \varepsilon_{Vc} = \frac{T_2}{T_2 - T_1}$$

Varmereservoar: Så stor varmekapasitet C slik at $\Delta T = Q/C = 0$ selv om varme Q overføres til eller fra reservoaret.

Carnotprosessen involverer <u>bare to</u> varmereservoarer:



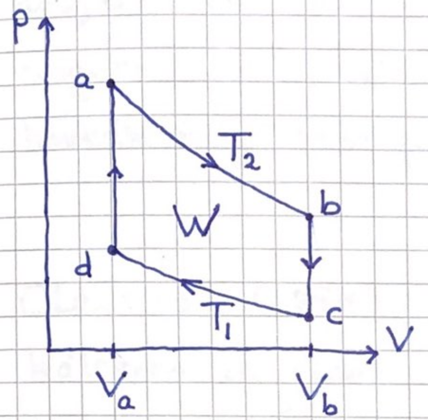
varmekraftmaskin



kjøleskap, varmepumpe

Vi beviser senere at Carnotprosessen har <u>optimal</u> virkningsgrad.

Eks: Varmekraftmaskin med ideell gass som arbeidssubstans. Kretsprosess med to isotermer og to isokorer. Bestem virkningsgraden η og vis at $\eta < \eta_c$.



$Q_{ab} = nRT_2 \ln(V_b/V_a) > 0$

$Q_{cd} = nRT_1 \ln(V_a/V_b) < 0$

$c_{Vm} = C_V/n$ = molar varmekapasitet

$Q_{bc} = \Delta U_{bc} = n c_{Vm}(T_1 - T_2) < 0$

$Q_{da} = \Delta U_{da} = n c_{Vm}(T_2 - T_1) = -Q_{bc} > 0$

$\Rightarrow$ Tilført varme: $Q_{ab} + Q_{da}$

Netto utført arbeid: $W = Q_{ab} + Q_{bc} + Q_{cd} + Q_{da} = Q_{ab} + Q_{cd}$

$$\Rightarrow \eta = \frac{Q_{ab} + Q_{cd}}{Q_{ab} + Q_{da}} = \frac{1 - T_1/T_2}{1 + c_{Vm}(T_2 - T_1)/RT_2 \ln(V_b/V_a)} < \eta_c$$

[Reversible isokorer nødvendiggjør uendelig mange varmereservoarer mellom T_1 og T_2.]

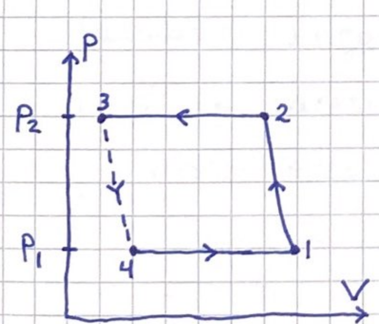
Konkret talleksempel:

$T_1 = 300\,\text{K}$, $T_2 = 600\,\text{K}$, $c_{Vm} = 5R/2$ (toatomig gass),

$V_b/V_a = 4$ (kompresjonsforholdet)

Da blir: $\eta_c = 0.50$ og $\eta = 0.26$

Eks: Labforsøket (s. 22)



$Q_{12} = Q_{34} = 0$ (adiabater)

$H_4 = H_3$ (isentalpisk prosess)

$Q_{23} = H_3 - H_2$ = varme avgitt til høytemp.reservoaret (kjøkken, stue) når kjølemediet kondenserer

$Q_{41} = H_1 - H_4 = H_1 - H_3$ = varme tilført fra lavtemp.reservoaret (kjøleskapet, evt. ute) når kjølemediet fordamper

$W = Q_{23} + Q_{41} = H_1 - H_2$

$$\Rightarrow \varepsilon_V = \left|\frac{Q_{23}}{W}\right| = \frac{H_2 - H_3}{H_2 - H_1}$$

$$\varepsilon_K = \left|\frac{Q_{41}}{W}\right| = \frac{H_1 - H_3}{H_2 - H_1}$$

3. Termodynamikkens 2. Lov

3.1 Energibevarelse er ikke alt

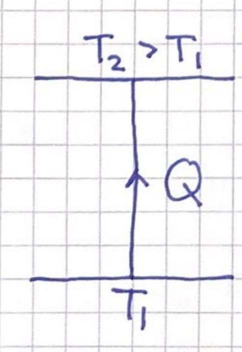
Eks: Varm kaffe i koppen avgir varme til omgivelsene og avkjøles. Det omvendte (kaffen blir enda varmere mens omgivelsene avkjøles) ville være i tråd med første hovedsetning (energibevarelse), men skjer aldri.

Clausius (1854): " Es kann nie Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen, wenn nicht gleichzeitig eine andere damit zusammenhängende Aenderung eintritt." [Annalen der Physik und Chemie]

Kelvin (1851): " It is impossible, by means of inanimate material agency, to derive mechanical effect from any portion of matter by cooling it below the temperature of the coldest of the surrounding objects." [Transactions of the Royal Society of Edinburgh]

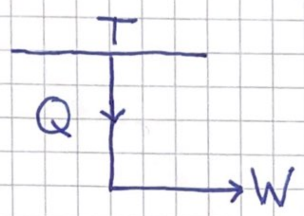
Eller:

Clausius: Ingen kretsprosess er mulig der nettoresultatet er at en varmemengde avgis fra et varmereservoar og absorberes av et annet med høyere temperatur.



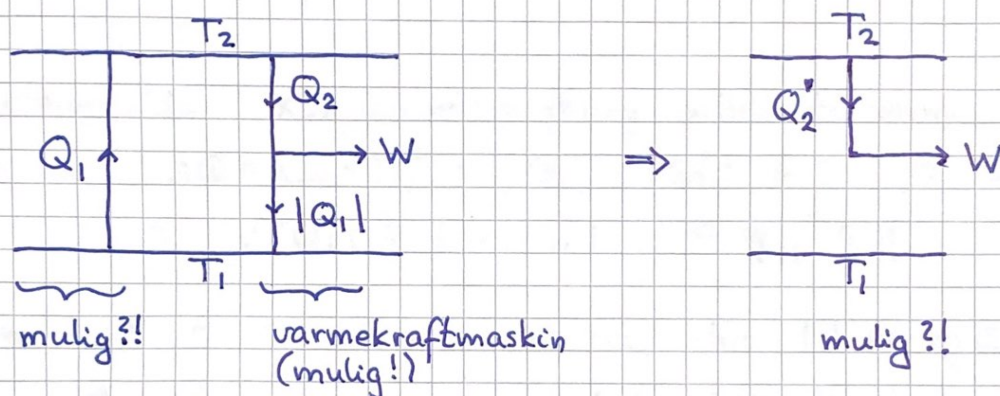
er ikke mulig

Kelvin: Ingen kretsprosess er mulig der netto-resultatet er at varme avgis fra et varmereservoar og omsettes fullt ut i arbeid.

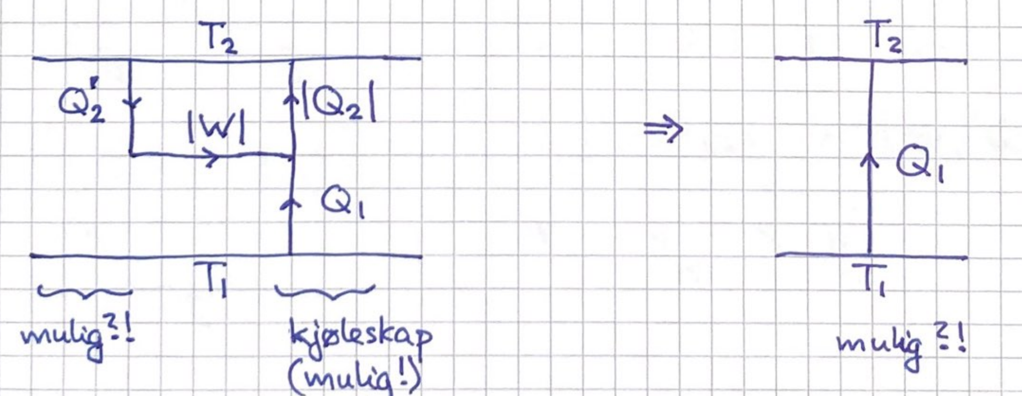


er ikke mulig

Hvis Clausius tar feil, tar også Kelvin feil:



Og hvis Kelvin tar feil, tar Clausius også feil:



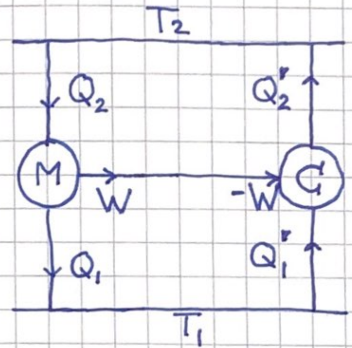
Dermed: Hvis Clausius har rett, har også Kelvin rett, og omvendt.

Dvs: De to formuleringene av 2. hovedsetning er ekvivalente.

3.2 Carnots teorem

slår fast at Carnotprosessens virkningsgrad $\eta_c = 1 - T_1/T_2$ er optimal, og uavhengig av typen arbeidssubstans.

Bevis:



C: rev. Carnotmaskin med ideell gass, $\eta_c = 1 - T_1/T_2$ som varmekraftmaskin. (Her brukt som varmepumpe.)

M: vilkårlig varmekraftmaskin

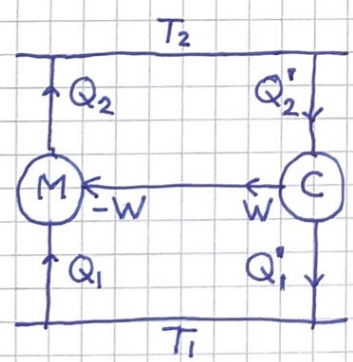
Nettoresultat: Kun varmeoverføring mellom to varmereservoarer.

2. lov: $\Delta Q = Q_2 + Q_2' = |Q_2| - |Q_2'| \geq 0 \quad \Rightarrow |Q_2| \geq |Q_2'|$

$\Rightarrow |W/Q_2| \leq |W/Q_2'| \quad \Rightarrow \eta_M \leq \eta_c$

Anta nå at M også er reversibel, dvs M er også en Carnotmaskin, men med vilkårlig arbeidssubstans.

Da kan både C og M reverseres:



2. lov: $|Q_2'| \geq |Q_2|$

$\Rightarrow |W/Q_2| \geq |W/Q_2'|$

$\Rightarrow \eta_M \geq \eta_c$

Konklusjon: $\eta_M = \eta_c$ og alle reversible Carnotmaskiner, uansett arbeidssubstans, har optimal virkningsgrad $\eta_c = 1 - T_1/T_2$.