

2.10 Entalpi

(23)

$H = U + pV$ = systemets entalpi (tilstandsfunksjon)

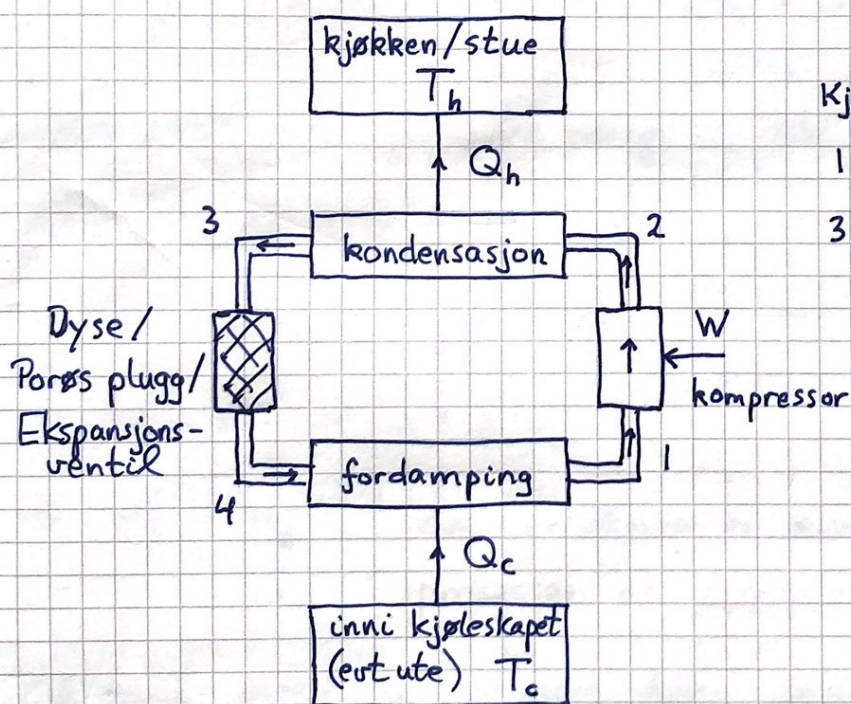
$$\Rightarrow C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{dU + p dV}{dT} \right)_p = \left[\frac{d(U + pV)}{dT} \right]_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$$

Fra før: $C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v$

$\Rightarrow$ U og H spiller tilsvarende rolle i hhv isokor og isobar prosess

2.11 Joule-Thomson-effekten (evt Joule-Kelvin)

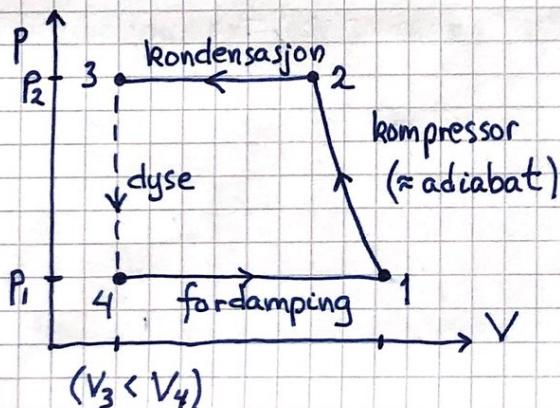
Sentral i kjøleskap og varmepumper



Kjølefluidets tilstand:

1, 2 : gass

3, 4 : væske (+ gass)



Kjølemediet presses gjennom dysen i en irreversibel prosess med stort trykkfall, fra P_2 til P_1 .

Dysen:

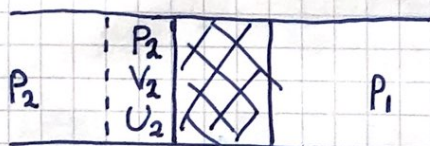


$$P_2 > P_1$$

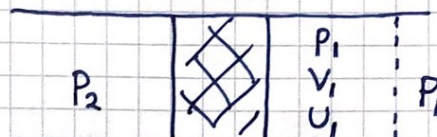
(24)

Anta adiabatisk (men irreversibel) prosess og følg en gitt stoffmengde som utvider seg fra volum V_2 til V_1 :

Før:



Etter:



Arbeid utført av systemet på omgivelsene:

$$W = \int_{V_2}^0 P_2 dV + \int_0^{V_1} P_1 dV = -P_2 V_2 + P_1 V_1$$

Endring i systemets indre energi: $\Delta U = U_1 - U_2$

$$1. \text{ lov: } \Delta U + W = Q = 0$$

$$\Rightarrow U_1 - U_2 - P_2 V_2 + P_1 V_1 = 0$$

$$\Rightarrow U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2$$

$$\Rightarrow H_1 = H_2, \text{ dvs entalpien er konstant; prosessen er isentalpisk}$$

Må oppnå avkjøling gjennom dysen dersom kjøleskapet/ varmepumpa skal virke etter hensikten.

Med T som funksjon av p og H :

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H dp + \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_p dH \stackrel{dH=0}{=} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H dp$$

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

Siden $dp < 0$ og vi ønsker $dT < 0$, oppnås
avkjøling når $\mu_{JT} > 0$.

Kan ideell gass brukes? Nei:

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

$$\Rightarrow \mu_{JT} = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

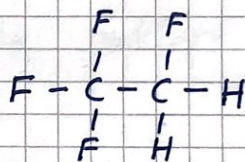
$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p} [U(T) + p \cdot V(p, T)]_T = 0 + V + p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$\text{der } \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{nRT}{p}\right) = -\frac{nRT}{p^2} = -\frac{V}{p} \quad \text{slik at}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0, \quad \text{og dermed } \mu_{JT} = 0 \quad \text{for ideell gass}$$

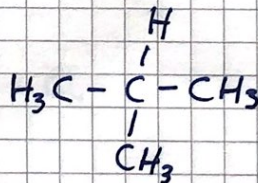
Noen vanlige kjølemedier:

- $C_2H_2F_4$, 1,1,1,2-tetrafluoretan (R134a)



- CO_2 (R744) $O=C=O$

- Isobutan, C_4H_{10} (R600a)



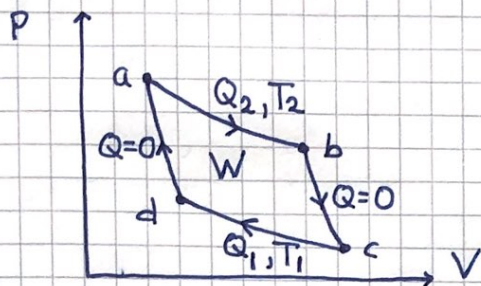
Senere: μ_{JT} for van der Waals fluid.

2.12 Carnotprosessen

(26)

(Sadi Carnot, 1796-1832)

Rev. kretsprosess med to isotermer og to adiabater:



Varmekraftmaskin: Med klokka. Tilført varme $Q_2 > 0$ brukes til å gjøre nyttig arbeid $W > 0$.

Virkningsgrad: $\eta = \text{nytte/kostnad} = W/Q_2$ ($Q_1 < 0$)

Kjøleskap/Varmepumpe: Mot klokka. Tilført arbeid $W < 0$ brukes til å fjerne varme $Q_1 > 0$ eller tilføre varme $Q_2 < 0$ i stua.

Effektfaktor (COP, coefficient of performance):

$$\epsilon_K = |Q_1/W| ; \quad \epsilon_V = |Q_2/W|$$

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

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

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

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

Anta ideell gass:

(27)

$\Delta U = 0$ langs isotermene

$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{konst.}$ langs adiabatene

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

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

$$T_1 V_d^{\gamma-1} = T_2 V_a^{\gamma-1} \Rightarrow T_1/T_2 = (V_a/V_d)^{\gamma-1}$$

$$T_1 V_c^{\gamma-1} = T_2 V_b^{\gamma-1} \Rightarrow T_1/T_2 = (V_b/V_c)^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow V_a/V_d = V_b/V_c \Rightarrow V_b/V_a = V_c/V_d$$

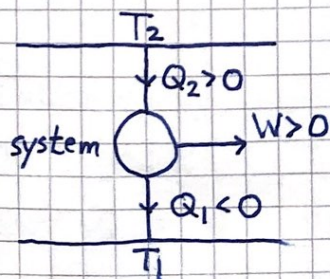
$$\Rightarrow Q_1/Q_2 = (T_1/T_2) \cdot \ln(V_d/V_c)/\ln(V_b/V_a) = -T_1/T_2$$

$$\Rightarrow \eta_c = 1 - T_1/T_2$$

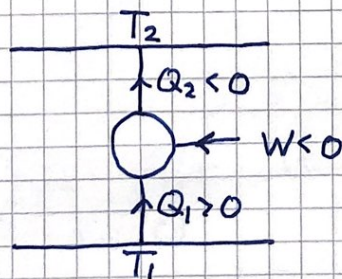
$$\epsilon_{Kc} = \left| 1 - T_2/T_1 \right|^{-1} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

$$\epsilon_{Kv} = \left| 1 - T_1/T_2 \right|^{-1} = \frac{T_2}{T_2 - T_1}$$

Carnotprosessen bruker bare to varmereservoarer:



varmekraftmaskin

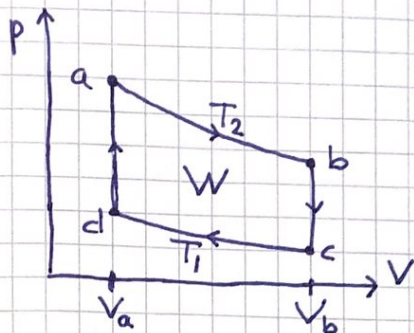


kjøleskap, varmepumpe

Vi beviser senere at Carnotprosessen har optimal virkningsgrad, og at den er uavhengig av typen arbeidssubstans,

Eks:

(28)



$$\eta = ?$$

Anta ideell gass

Løsn:

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

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

$$Q_{bc} = \Delta U_{bc} = C_V \cdot (T_1 - T_2) < 0$$

$$Q_{da} = \Delta U_{da} = C_V \cdot (T_2 - T_1) = -Q_{bc} > 0$$

Tilført varme: $Q_{ab} + Q_{da}$

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

$$\Rightarrow \eta = \frac{Q_{ab} + Q_{cd}}{Q_{ab} + Q_{da}} = \frac{1 + Q_{cd}/Q_{ab}}{1 + Q_{da}/Q_{ab}} = \frac{1 - T_1/T_2}{1 + Q_{da}/Q_{ab}} < \eta_c$$

siden $Q_{da}/Q_{ab} = C_{Vm} (T_2 - T_1) / RT_2 \ln(V_b/V_a) > 0$

Reversible isokorer gjør det nødvendig med (uendelig) mange varmereservoarer mellom T_1 og T_2 .

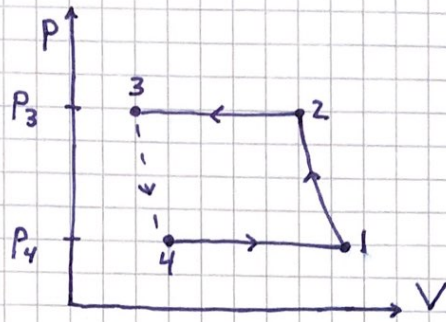
Tall eksempel:

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

$$V_b/V_a = 4 \quad (\text{kompresjonsforholdet})$$

$$\Rightarrow \eta = 0.26 \quad (\text{mens } \eta_c = 0.50)$$

Lab:



$$Q_{12} = Q_{34} = 0 \quad (\text{adiabater})$$

$$Q_{23} = H_3 - H_2 \quad (< 0)$$

$$Q_{41} = H_1 - H_4 = H_1 - H_3 \quad (\text{siden } H_4 = H_3)$$

$$W = Q_{23} + Q_{41} = H_1 - H_2 \quad (< 0)$$

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

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

