

**Oppgave 1. Absorpsjonskjøleskapet**

Absorpsjonskjøleskapet ble oppfunnet i 1922 av de to svenske ingeniørstudentene Baltzar von Platen og Carl Munters. (Prinsippet var kjent mye tidligere.) I motsetning til det mer alminnelige kompressorkjøleskapet fungerer absorpsjonskjøleskapet uten motor og tilførsel av arbeid. Oppvarming med f.eks en liten propanflamme gir den ønskede avkjølingen. I denne oppgaven skal vi bestemme teoretisk virkningsgrad for et absorpsjonskjøleskap.

La oss imidlertid først skissere virkemåten (se figur):

Ammoniakk ( $\text{NH}_3$ ) drives ut av en vannløsning med varmetilførsel (i generatoren, ved temperaturen  $T_3$ ). Noe vann blir med, men dette renner tilbake fra separatoren til absorbatoren, mens ammoniakkgassen stiger videre. Ved hjelp av god termisk kontakt til omgivelsene avkjøles ammoniakkgassen slik at den kondenserer til væske (ved temperatur  $T_2$ ). Denne væsken renner så ut i en krets der det også sirkulerer hydrogengass ( $\text{H}_2$ ). Her fordampes  $\text{NH}_3$  ved lavt partialtrykk, mens  $\text{H}_2$  sørger for at totaltrykket opprettholdes. Det er nettopp denne fordampingen som gir kjølevirkningen (inni kjøleskapet, ved temperatur  $T_1$ ). Deretter blir  $\text{NH}_3$  absorbert i vannet (i absorbatoren), som i mellomtiden er blitt avkjølt (til omgivende temperatur  $T_2$ ). Til slutt renner vann-ammoniakk-løsningen tilbake til generatoren, hvoretter en ny syklus kan starte, med oppvarming fra propanflammen. Vann og ammoniakk har altså strømmet i hver sin krets etter at de ble separert ved oppvarmingen for så å møtes igjen i absorbatoren. Hydrogengass blir hindret fra å komme ut i vann/ammoniakk-kretsene med vannlåser, på samme vis som vond lukt blir hindret fra å komme ut av et kloakkanlegg.

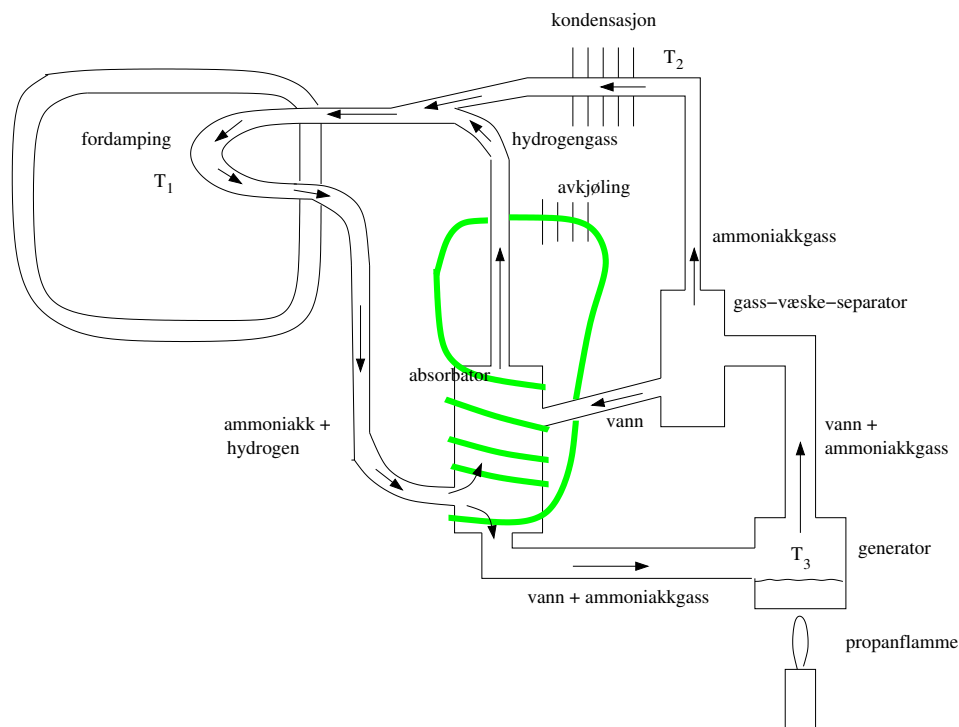
Nå til selve oppgaven:

Anta at kjølesystemet tilføres en varmemengde  $Q_3$  fra varmekilden ved temperaturen  $T_3$ . Samtidig tilføres kjølesystemet også varmemengden  $Q_1$  fra det indre av kjøleskapet ved temperaturen  $T_1$ . Energibevarelse for kretsprosessen innebærer at den tilførte varmen må avgis til omgivelsene som har temperaturen  $T_2$ . For et slikt kjøleskap er derfor  $T_3 > T_2 > T_1$ . Den aktuelle virkningsgraden vil være forholdet  $\varepsilon_K = Q_1/Q_3$ , siden  $Q_1$  representerer "nyttens" (varmen fjernet fra kjøleskapet) mens  $Q_3$  representerer "kostnaden" (varmen tilført med propanflammen). Vis at den teoretisk sett maksimale virkningsgraden er

$$\varepsilon_K = \frac{T_1(T_3 - T_2)}{T_3(T_2 - T_1)}.$$

Hint: Anta at kretsprosessen er reversibel, slik at total entropi (for system og omgivelser) ikke endrer seg pr syklus. (Alternativt kan du betrakte et slikt kjøleskap som en Carnotmaskin som opererer mellom temperaturene  $T_3$  og  $T_2$ , og som driver en kjølemaskin som opererer mellom temperaturene  $T_1$  og  $T_2$ .)

Bestem tallverdi for  $\varepsilon_K$  med temperaturverdiene  $T_1 = 277$  K,  $T_2 = 293$  K og  $T_3 = 373$  K.



Absorpsjonskjøleskap.

## Oppgave 2.

En kasserolle med 1.0 L vann skal varmes opp fra 20°C til 100°C ved ulike prosesser. Varmekapasiteten til vann er  $c_p = 1.0 \text{ cal}/(\text{g K}) = 4.184 \text{ kJ}/\text{kg K}$ . Du kan se bort fra varmekapasiteten til kasserollen.

a) Kasserollen plasseres på en varmeplate (varmereservoar) som holdes konstant på 100°C, og det hele kommer til likevekt.

i) Beregn entropiendringen til omgivelsene (varmeplata). (Ett av disse er riktig: -1.23 kJ/K; -0.90 kJ/K; +0.90 kJ/K.)

ii) Beregn entropiendringen i vannet. (Ett av disse er riktig: 1.01 kJ/K; 0.90 kJ/K; 0.11 kJ/K.)

iii) Beregn total entropiendring. (Ett av disse er riktig: 1.01 kJ/K; 0.90 kJ/K; 0.11 kJ/K.)

b) Oppvarmingen gjøres nå i to trinn: Først plasseres kasserollen på en varmeplate som holder 50°C, og vannet når denne temperaturen. Deretter plasseres kasserollen på plata som holder 100°C, og likevekt oppnås der. Beregn entropiendringer, som under punktene i), ii) og iii) ovenfor, for den totale prosessen. (På iii) er ett av disse riktig: 110 J/K; 60 J/K; 0 J/K.)

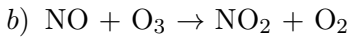
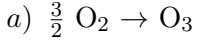
c) Oppvarmingen gjøres nå i uendelig mange infinitesimale trinn: Kasserollen plasseres på varmeplater som er trinnvis varmere, f.eks 20°C, 20.1°C, 20.2°C osv til 100°C, med stadig finere oppdeling.

Forklar hvorfor dette er en reversibel prosess.

Beregn også her, som under punktene i), ii) og iii) ovenfor, entropiendringer for den totale prosessen. (På ii) er ett av disse riktig: 1.01 kJ/K; 0.90 kJ/K; 0.11 kJ/K.)

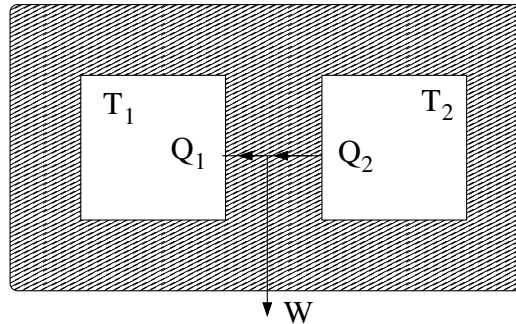
### Oppgave 3. Spontane reaksjoner eller ei?

Finn ut om de kjemiske reaksjonene nedenfor kan forløpe spontant (fra venstre mot høyre) ved normale betingelser (25 °C og 1 atm). Bruk *SI Chemical Data* (Aylward og Findlay), Wikipedia eller nettstedene [webbook.nist.gov](http://webbook.nist.gov) (*National Institute of Standards and Technology*) eller [chemo.com](http://chemo.com) til å bestemme Gibbs fri energi til reaktanter og produkter. ( $G = H - TS$ )



### Oppgave 4

To like store metallklosser har (hver for seg) varmekapasitet  $C$ , som antas å være konstant, uavhengig av temperaturen. Klossenes volumutvidelseskoeffisient er praktisk talt lik null. Temperaturen til de to klossene er i utgangspunktet  $T_1$  og  $T_2 > T_1$ , og klossene er termisk isolert fra omgivelsene:



Dersom vi lar klossene utveksle varme med hverandre irreversibelt, og uten at vi tar ut noe nyttig arbeid, vil den totale entropien til systemet øke, felles slutt-temperatur blir  $T_0 = (T_1 + T_2)/2$ , og like mye varme  $|Q_2|$  forlater den varmeste klossen som det som tilføres den kaldeste klossen ( $Q_1$ ),  $Q_1 = -Q_2 = C(T_0 - T_1) = C(T_2 - T_1)/2$ . (Se forelesningene, om irreversible prosesser.)

Alternativt kan vi tenke oss at vi lar de to klossene drive en varmekraftmaskin, slik at vi kan ta ut et nyttig arbeid  $W$ , som antydnet i figuren. Vis at det maksimale arbeidet (eksergien) som kan tas ut i en tenkt reversibel prosess er

$$W_{\max} = C \left( \sqrt{T_2} - \sqrt{T_1} \right)^2,$$

og at likevektstemperaturen i dette tilfellet blir

$$T_0 = \sqrt{T_1 T_2}.$$

Vis at denne likevektstemperaturen alltid er mindre enn for den irreversible temperaturutjevningen (der vi ikke tar ut nyttig arbeid).

Tips: Bestem  $T_0$  ved å se på entropiendringen til hver av klossene, samt at du utnytter at  $\Delta S = 0$  for reversible prosesser i et termisk isolert system. Videre er  $W_{\max} = -\Delta G = -\Delta(U + p_0 V - T_0 S)$ .

## Oppgave 5

a) En ideell gass kjøles fra temperaturen  $T$  til  $T_0$ . Omgivelsenes temperatur er hele tiden  $T_0$ . Start- og slutt-tilstanden har samme volum ( $\Delta V = 0$ ). Vis at det maksimale arbeid som er mulig å få ut av gassen er

$$W_{\max} = C_V(T - T_0) - C_V T_0 \ln \frac{T}{T_0}.$$

Tips: Entropi for ideell gass er  $S = C_V \ln T + nR \ln V + \text{konst.}$

b) Hvor mye varme avgis, og hva er det maksimale arbeidet når gassen er ett mol toatomig gass, og avkjølingen er fra  $100^\circ\text{C}$  til  $20^\circ\text{C}$ ? (Svar:  $W_{\max} = 193 \text{ J.}$ )

c) En måte å ta ut det maksimale arbeidet på er å la en Carnot-maskin virke mellom den øvre avtagende temperaturen og den faste  $T_0$ . Vis at dette gir det samme arbeidet  $W_{\max}$ .

Tips: La den ideelle gassen representere høytemperaturreervoaret, med varierende (avtagende) temperatur, fra  $T$  til  $T_0$ . Virkningsgraden til Carnot-maskinen vil dermed også variere (avta), fra verdien  $1 - T_0/T$  til verdien  $1 - T_0/T_0 = 0$ .

d) En annen måte å ta ut det maksimale arbeidet på er først å ekspandere gassen adiabatisk slik at temperaturen synker til  $T_0$ . Deretter komprimeres den isotermt tilbake til opprinnelig volum. Vis at dette også gir samme arbeid  $W_{\max}$ .

Tips: For adiabat med ideell gass gjelder  $pV^\gamma = \text{konstant}$  og  $TV^{\gamma-1} = \text{konstant}$  (med  $\gamma = C_p/C_V$ ).

## Oppgave 6

a) Utled Maxwellrelasjonen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

b) En kobberblokk har volum  $1 \text{ cm}^3$  ved temperatur  $100 \text{ K}$  og trykk  $1 \text{ bar}$ . Blokken blir så komprimert reversibelt og isotermt til trykket  $1300 \text{ bar}$ . Beregn arbeidet som utføres på kobberblokken ved denne kompresjonen.

c) Hva blir endringen i entropi for kobberblokken ved denne isoterme kompresjonen, og hvor stor blir endringen i indre energi?

Tips:

- Du kan anta at  $\kappa_T$  og  $\alpha_V$  er konstante og at volumendringen er liten ved denne kompresjonen. (Sjekk selv at  $\Delta V$  blir ca  $-0.001 \text{ cm}^3$ .)
- Du får bruk for  $\kappa_T$  og  $\alpha_V$  i hhv punkt b) og c).
- Benytt resultatet fra punkt a) til å bestemme entropiendringen.

Oppgitt: Isoterm kompressibilitet og kubisk utvidelseskoeffisient for Cu:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 0.721 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1} \quad \text{og} \quad \alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 50.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}.$$

Svar: b)  $61 \text{ mJ}$  c)  $-6.55 \text{ mJ/K}$ ,  $-0.59 \text{ J}$ .