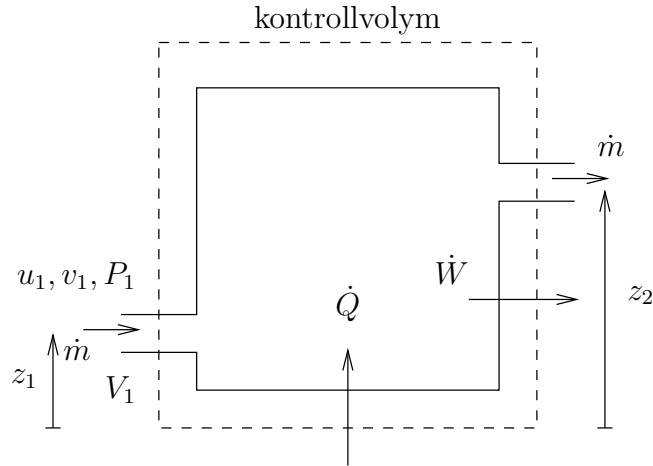


2007–09–13

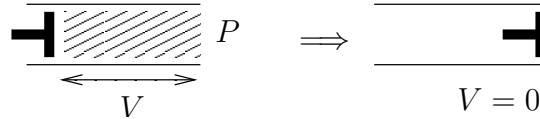
Stationärt flöde

En viss mängd (massa) flödar genom systemet per tidsenhet, \dot{m} = massflöde per tidsenhet, \dot{Q} = värme in per tidsenhet, \dot{W} = arbete ut per tidsenhet, u = inre energi per massenhet, v = specifik volym (volym per massenhet), V = hastigheten.



Figur 1.

Arbete då gasen trycks in (internt arbete).



Figur 2. $W = PV$

per tidsenhet:

$$\dot{W}_{\text{intern,in}} = \dot{m} P_1 v_1$$

$$\dot{W}_{\text{intern,ut}} = \dot{m} P_2 v_2$$

Första lagen:

$$\dot{m}(u_1 + P_1 v_1) + \frac{1}{2}\dot{m} V_1^2 + \dot{m} g z_1 = \dot{m}(u_2 + P_2 v_2) + \frac{1}{2}\dot{m} V_2^2 + \dot{m} g z_2 + \dot{W}$$

Dela med \dot{m} och använd entalpin $H = E + PV$ eller per massenhet $h = u + Pv$.

$$h_1 + \frac{1}{2}V_1^2 + g z_1 + q = h_2 + \frac{1}{2}V_2^2 + g z_2 + w$$

där $q = \dot{Q}/\dot{m}$ är värme in per massenhet av flödet och $w = \dot{W}/\dot{m}$ är arbete ut ur systemet per massenhet av flöde.

$$\underbrace{h_2 - h_1}_{\text{ändring i entalpi}} + \underbrace{\frac{1}{2}(V_2^2 - V_1^2)}_{\text{ändring i kinetisk energi}} + \underbrace{g(z_2 - z_1)}_{\text{ändring i potentiell energi}} = q - w$$

Jule-Thomson-effekten, flöde genom strypventil.

Används för att kyla (kondensera) gaser.

Figur 3. $P_2 < P_1$

Vi vill beräkna temperaturändringen T_2 givet T_1 , P_1 och P_2 . Vi antar att inget arbete tas ut eller ingen värme tillförs (glöm kinetisk och potentiell energi). Då har vi för flödet: $h_2 = h_1$. Entalpin är bevarad.

$$\Rightarrow dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H dP$$

Definition:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \equiv \alpha_{JT} = \text{Joule-Thomson koefficienten}$$

$$\alpha_{JT} > 0 \Rightarrow T_2 < T_1$$

$$\alpha_{JT} < 0 \Rightarrow T_2 > T_1$$

Figur 4. α_{JT} kallas för inversionskurvan.

T_i : inversionstemperatur, för $T_1 > T_2$ fås alltid uppvärmning oberoende av tryck.

Exempel: $T_i(\text{H}_2) = 195 \text{ K}$, $T_i(\text{N}_2) = 621 \text{ K}$, $T_i(\text{O}_2) = 893 \text{ K}$.

Beräkna α_{JT} :

Tag $H = H(T, P)$

$$\Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

$$dH = 0 \Rightarrow$$

$$\alpha_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{-\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = [H = E + PV] = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P = C_P > 0$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = \left[\begin{aligned} dH &= dE + P dV + V dP = \\ &= T dS + V dP \end{aligned} \right] = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + \underbrace{V \left(\frac{\partial P}{\partial P} \right)_T}_{=1} =$$

$$= \left[\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V$$

$$\alpha_{JT} = \frac{1}{C_P} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right)$$

Ideal gas:

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V = \frac{T}{P} R \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_P - V = \frac{RT}{P} - V = 0 \text{ för ideal gas}$$

Joule-Thompson-effekten beror på avvikelser från den ideala gasens beteende.

Icke-ideala gaser

Ideala gaslagen är korrekt i gränsen låg täthet: $\frac{N}{V} \rightarrow 0$. Vid höga densiteter kan man inte bortse från växelverkan mellan molekyler.

För att beskriva avvikelser från ideal gas, utveckla i $N/V = 1/v$ som antas vara liten. ($v = V/N_A$: molär volym).

$$Pv = RT \left(1 + \frac{B_2}{v} + \frac{B_3}{v^2} + \dots \right) \quad \text{där } B_i = B_i(T)$$

Behåll B_2 :

$$Pv = RT \left(1 + \frac{B_2(T)}{v} \right)$$

$$v = \frac{RT}{P} \left(1 + \frac{B_2}{v} \right)$$

$$v = \frac{RT}{P} \left(1 + \frac{B_2}{\left(\frac{RT}{P}\right)} + \dots \right) = \frac{RT}{P} \left(1 + \frac{P}{RT} B_2 \right) = \frac{RT}{P} + B_2$$

Således:

$$\alpha_{JT} = \frac{1}{C_P} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right) = \frac{1}{C_P} \left(T \frac{dB_2}{dT} - B_2 \right)$$

Figur 5.

Värmekapaciteter

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Man kan visa att

$$C_P = C_V + \frac{TV\beta_0^2}{\kappa_T}, \quad \beta_0 \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \text{isobara expansionskoefficienten,}$$

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \text{isoterma kompressibiliteten}$$

κ_T är alltid positiv (volymen minskar med ökat tryck): $C_P \geq C_V$.

$C_P = C_V$ om $\beta_0 = 0$ (t.ex. vatten vid 4°C; $\beta_0 > 0$, $T > 4^\circ\text{C}$; $\beta_0 < 0$, $T < 4^\circ\text{C}$ – onormalt). Vatten har högst densitet vid 4°C.