

Varme og varmekapasitet [YF 17.5 ; LHL 13.2]

95

Varme er energi overført pga temperaturforskjeller

Arbeid er andre former for energioverføring

$$\text{Varmekapasitet} = \frac{\text{Tilført varme}}{\text{Temperaturøkning}} : \quad \boxed{C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}}$$

$$\Rightarrow \Delta Q = C \cdot \Delta T = \text{påkrevd varme for å øke temp. med } \Delta T$$

Måler C ved å måle sammenhengende ΔQ og ΔT , typisk med p eller V holdt konstant:

$$C_p = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p ; \quad C_v = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_v$$

$$\text{Enhet: } [C] = \text{J/K}$$

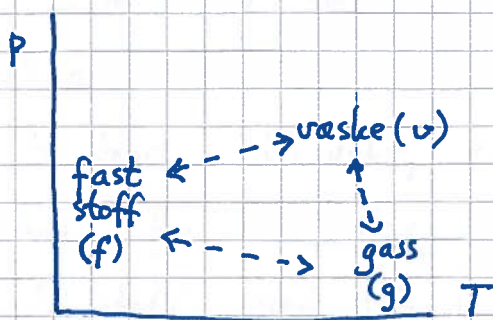
$$\text{Molar varmekap.: } c_m = C/n , \quad [c_m] = \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\text{Varmekap. pr masseenhet: } c = C/M , \quad [c] = \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

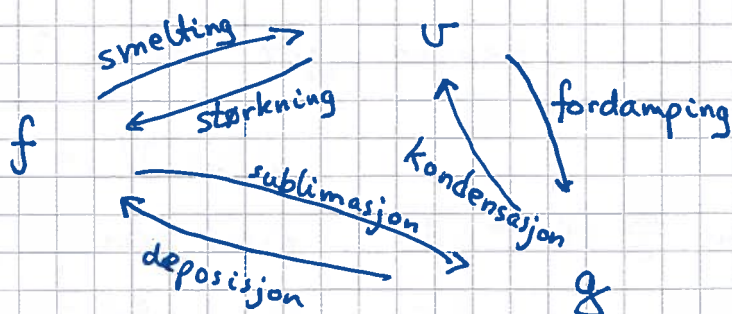
Faseoverganger, Latent varme [YF 17.6, 18.6; LHL 13.2, 17.10]

96

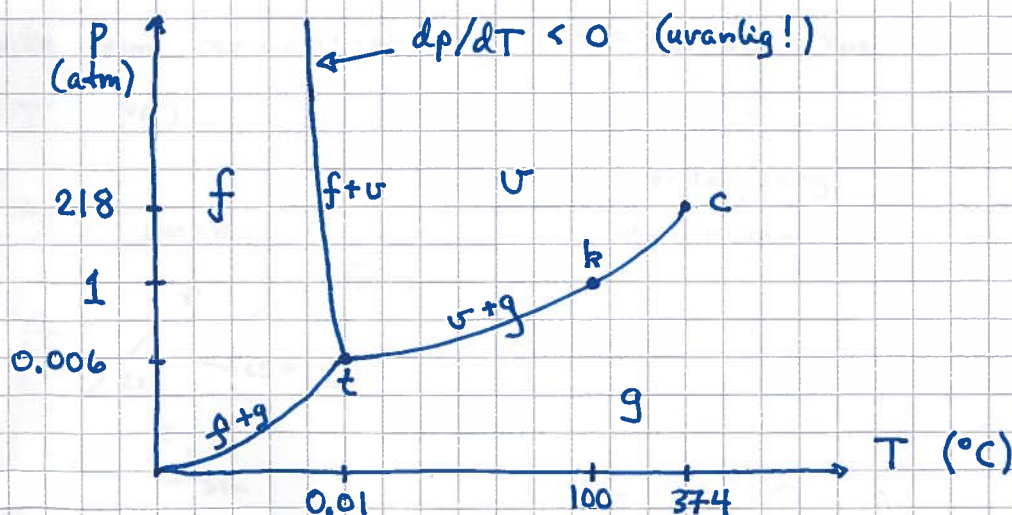
Kvalitativt:



Faseoverganger:



Termodynamisk likevekt mellom to faser på koeksistenslinjer i (p, T) -diagrammet; vi ser på H_2O :



Alle tre faser i likevekt i trippelpunktet (t).

Kokepunkt (k): Her er damptrykket lik det omgivende trykket, som regel ca 1 atm. Hvis $T > T_k$ inne i væsken, omdannes væske til gass, gassbobler dannes, og væsken koker.

Kritisk punkt (c): Koeksistenslinjen for væske og gass ender her. Når $p > p_c$ og $T > T_c$ er det ingen forskjell på væske og gass. Vi har et superkritisk fluid.

Latent varme:

Kjemiske bindinger brytes ved smelting, fordamping og sublimasjon. Dette krever tilførsel av varme.

"Underveis", med to faser i likevekt, er $T = \text{konstant}$.

$L =$ påkrevd varme for å smelte, fordampe eller sublimere en viss mengde stoff, ved gitt temp. T [TMT 4112: ΔH_m° , ΔH_v° , ΔH_s°]
(= avgitt varme i de omvendte prosessene)

Eks: H_2O , nær trippelpunktet

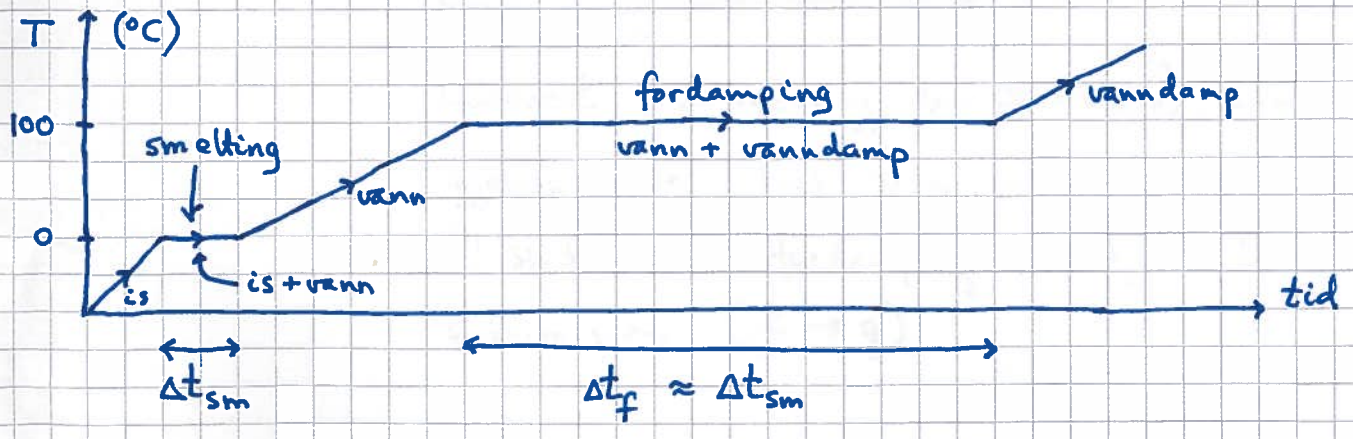
$L_{sm} \approx 80 \text{ cal/g}$

$L_f \approx 600 \text{ cal/g}$ ($L_f \approx 540 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$ ved 1 atm; $L_f \rightarrow 0$ når $T \rightarrow T_c$)

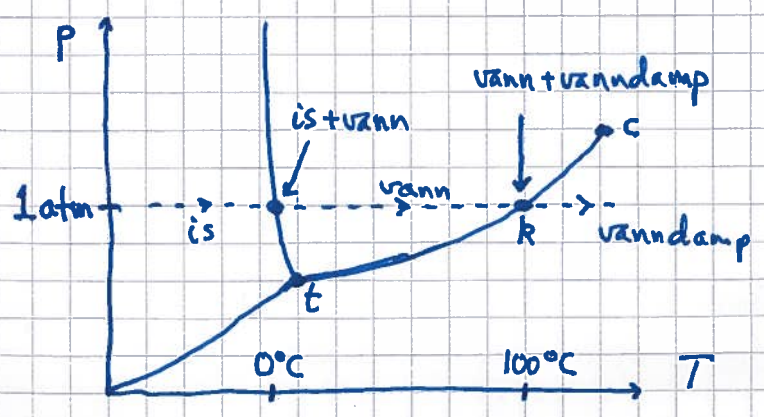
$L_{sub} \approx 680 \text{ cal/g}$ ($\approx L_{sm} + L_f$, ikke urimelig)

der $1 \text{ cal} \approx 4.184 \text{ J} =$ varmen som øker T fra 14.5°C til 15.5°C i $1 \text{ g } H_2O$ ved 1 atm

Anta jevn varmetilførsel ($P = \Delta Q/\Delta t = \text{konst}$):



Proessen i (p, T) -diagram:



Luftfuktighet

[LHL 17.10]

98

Lufttrykk: $P = P_{N_2} + P_{O_2} + P_{H_2O} + \dots$ ($= \sum \{\text{partialtrykk}\}$)

Damptrykk: P_d = partialtrykk av H_2O i lufta, ved termodyn. likevekt mellom vandampen i lufta og vann i væskeform, evt snø/is, ders når vi befinner oss på $v+g$, evt $f+g$, koeksistenslinjen

Hvis $P_{H_2O} > P_d$: Likevekt (ders $P_{H_2O} \rightarrow P_d$) gjenopprettes via kondensasjon ($g \rightarrow v$), evt deposisjon ($g \rightarrow f$)

Med andre ord:

P_d = max partialtrykk av H_2O i lufta ved gjeldende temp. T ; lufta er mettet med vandamp ($\Rightarrow P_d$ kalles også metningstrykket)

Hvis $P_{H_2O} < P_d$: Har da relativ luftfuktighet

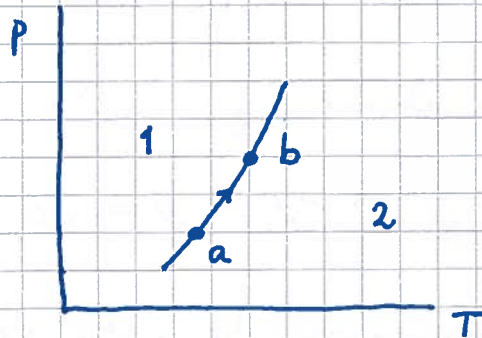
$$\Phi = 100\% \cdot P_{H_2O} / P_d$$

Likevekt (evt metning, ders $\Phi \rightarrow 100\%$) kan gjenopprettes hvis vann eller is/snø er til stede, via fordamping ($v \rightarrow g$) eller sublimasjon ($f \rightarrow g$)

Clapeyrons ligning og damptrykk-kurven

99

Med likevekt mellom to faser av et stoff (g og v, g og f eller v og f), dvs på koeksistenslinjene, er Gibbs fri energi den samme for en viss mengde av de to fasene:



$$G_1(a) = G_2(a)$$

$$G_1(b) = G_2(b)$$

$$dG = G(b) - G(a)$$

$$\Rightarrow dG_1 = dG_2$$

Fra TMT 4112:

U = indre energi

$H = U + pV$ = entalpi

$G = H - TS$ = Gibbs fri energi ; S = entropi

$dQ = T dS$ = (reversibelt) tilført varme

$p dV$ = utført arbeid (TMT 4112: omvendt fortegnskonvensjon)

1. lov: $T dS = dU + p dV$ (energibevarelse)

Dermed: $dG = dH - T dS - S dT$

$$= dU + p dV + V dp - T dS - S dT$$

$$= V dp - S dT$$

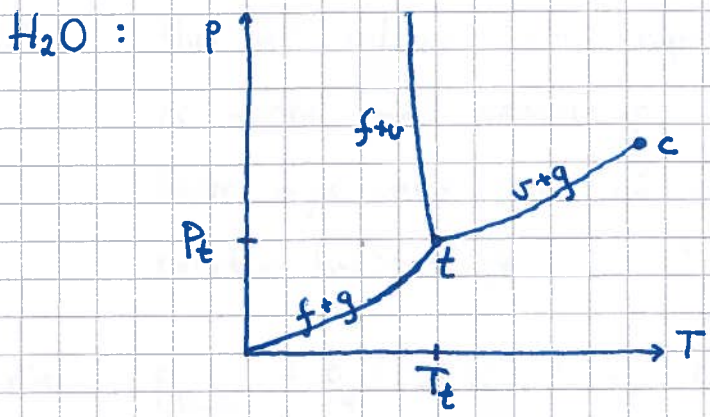
$$dG_1 = dG_2 \Rightarrow V_1 dp - S_1 dT = V_2 dp - S_2 dT$$

$$\Rightarrow (V_1 - V_2) dp = (S_1 - S_2) dT$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{S_1 - S_2}{V_1 - V_2} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L}{T \Delta V}$$

Clapeyrons
ligning

dvs stigningstallet (dp/dT) til koeksistenslinjene er gitt ved den latente varmen (L) i faseovergangen og volumendringen (ΔV) i faseovergangen



Når is smelter, er $\Delta V = V_v - V_f < 0$, mens $T > 0$ og $L = L_{sm} > 0$. Dermed er $\frac{dp}{dT} < 0$ for is/vann-koeksistenslinjen.

På is/damp og vann/damp koeksistenslinjene :

$$\Delta V = V_g - V \approx V_g \quad (\text{fordi både } V_f \ll V_g \text{ og } V_v \ll V_g)$$

Anta videre at vandampen i lufta er ideell gass: $V_g = nRT/P_d$

Anta også at $L = n \cdot l$ er uavhengig av T; l = molar latent varme

Da kan vi beregne $P_d(T)$ (damptrykket) :

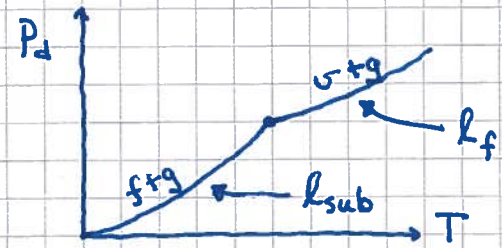
$$\frac{dp_d}{dT} = \frac{L}{T \Delta V} = \frac{n l}{T n R T / P_d} = P_d \cdot \frac{l}{R T^2}$$

$$\Rightarrow \int_{P_t}^{P_d} \frac{dp_d}{P_d} = \frac{l}{R} \int_{T_t}^T \frac{dT}{T^2}; \quad \text{der vi har valgt trippelpunktet som referanse, } T_t = 273.16 \text{ K, } P_t = 612 \text{ Pa}$$

$$\Rightarrow \ln \left\{ \frac{P_d}{P_t} \right\} = \frac{l}{R} \left\{ \frac{1}{T_t} - \frac{1}{T} \right\}$$

$$\Rightarrow \boxed{P_d(T) = P_t \cdot \exp \left\{ \frac{l}{R} \left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T} \right) \right\}}$$

Damptrykkkurven(e)



$$T < T_t : l = l_{sub} = 678 \frac{\text{cal}}{\text{g}} = 0.678 \frac{\text{kcal}}{\text{g}} \cdot 4.184 \frac{\text{kJ}}{\text{kcal}} \cdot 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx 51 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$T > T_t : l = l_f = 598 \frac{\text{cal}}{\text{g}} = 0.598 \frac{\text{kcal}}{\text{g}} \cdot \text{---} \text{---} \text{---} \approx 45 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Eks: Hva er relativ luftfuktighet i luft, som i 5 kuldegrader (101) er mettet med vandamp, etter oppvarming til 22 varmegrader? Hvor mye vann må nå fordampe for å oppnå 50% relativ luftfuktighet i et rom på 10 kvadratmeter?

Løsn: $p_{H_2O} = p_d(268K) = p_t \cdot \exp\left\{\frac{l_{sub}}{R}\left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{268}\right)\right\} = 0.649 p_t$

$$p_d(295K) = p_t \cdot \exp\left\{\frac{l_f}{R}\left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{295}\right)\right\} = 4.336 p_t$$

$$\Rightarrow \phi = \frac{0.649}{4.336} \cdot 100\% = \underline{\underline{15\%}}$$

Vann i rommet før tilførsel av vandamp:

$$n_0 = p_{H_2O} V / RT = 0.649 \cdot 612 \text{ Pa} \cdot 24 \text{ m}^3 / 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 295 \text{ K} = 0.16 \text{ mol}$$

$\phi = 50\%$ ved 295K tilsvarer partialtrykk fra H_2O :

$$p_1 = 0.5 \cdot p_d(295K) = 0.5 \cdot 4.336 \cdot 612 \text{ Pa} = 1327 \text{ Pa}$$

som tilsvarer vannmengden

$$n_1 = p_1 V / RT = 1327 \cdot 24 / 8.314 \cdot 295 \text{ mol} = 12.98 \text{ mol}$$

dvs vi må fordampe vannmengden

$$\Delta n = n_1 - n_0 = 12.82 \text{ mol}$$

som tilsvarer

$$m = 12.82 \text{ mol} \cdot 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx \underline{\underline{230 \text{ g}}}, \text{ dvs } \underline{\underline{2.3 \text{ dL}}}$$

Varmetransport

[YF 17 ; LHL 18]

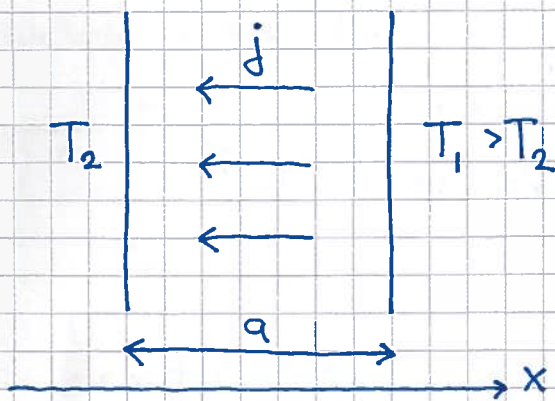
(102)

Ulike mekanismer kan gi overføring av varme:

- Konveksjon: Strømning av fluid. Vind! Ofte en viktig faktor, men typisk vanskelig å regne på...
- Varmeledning: Overføring av kinetisk energi på mikroskopisk nivå.
- Stråling: Legeme med temperatur T sender ut energi i form av elektromagnetiske bølger.

Varmeledning [YF 17.7 ; LHL 18.1]

Vi ser på stasjonære (dvs tidsuavhengige) forhold og en dimensjon:



- Materiale (tre, gips, "glava" etc) med tykkelse a
- Faste temperaturer T_2 og $T_1 > T_2$ på hver side

Ekspenimenter gir at varmestromtettheten j (dvs: overført varme pr tidsenhet og pr flateenhet) er prop. med temp. forskjellen $\Delta T = T_1 - T_2$ (og går fra høy mot lavere T) og omvendt prop. med tykkelsen a :

$$j = (-) \kappa \cdot \Delta T / a ; \quad \kappa = \text{materialets varmeledningsevne}$$

$$\text{Enheter: } [j] = \frac{\text{J}}{\text{s} \cdot \text{m}^2} = \frac{\text{W}}{\text{m}^2} ; \quad \left[\frac{\Delta T}{a} \right] = \frac{\text{K}}{\text{m}} \Rightarrow [\kappa] = \frac{\text{W}}{\text{K} \cdot \text{m}}$$

Merk at j må være uavhengig av x : I motsatt fall ville det gå en netto varmestrøm inn i (eller ut av) ei tynn skive mellom x og $x+dx$. Da ville T øke (eller avta) i denne skiva, og da har vi ikke stasjonære forhold!

Hvis j er konstant, er $\Delta T/a = dT/dx$, slik at

$$\boxed{j = (-) \kappa \frac{dT}{dx}} \quad \text{Fouriers lov for stasjonær varmeledning i 1D}$$

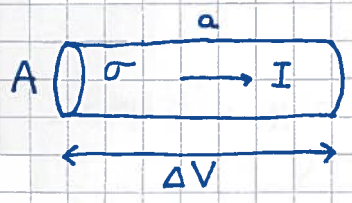
$$[3D: \vec{j} = -\kappa \nabla T; \nabla T = \hat{x} \frac{\partial T}{\partial x} + \hat{y} \frac{\partial T}{\partial y} + \hat{z} \frac{\partial T}{\partial z}]$$

Noen tallverdier:

Stoff	Luft	Glas	Vann	Is	Glass	Tre	Stål
$\kappa \left(\frac{W}{K \cdot m} \right)$	0.026	0.035	0.61	2.2	0.7-1.1	0.1-0.2	43

Vi har en perfekt analogi mellom Fouriers lov og Ohms lov:

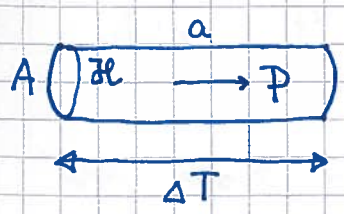
Elektrisk motstand:



$$j = \frac{I}{A} = \sigma E = \sigma \frac{\Delta V}{a}$$

$$\Rightarrow \Delta V = I \cdot R \quad \text{med } R = a / \sigma A, [R] = \frac{V}{A} = \Omega$$

Varmemotstand:



$$j = \frac{P}{A} = \kappa \frac{\Delta T}{a}$$

$$\Rightarrow \Delta T = P \cdot R_0 \quad \text{med } R_0 = a / \kappa A, [R_0] = \frac{K}{W}$$

"Analogitabell"	Ohms lov	Fouriers lov
"drivkraft"	ΔV (V)	ΔT (K)
strøm	I (C/s = A)	P (J/s = W)
resistans	$R = a / \sigma A$ (V/A)	$R_0 = a / \kappa A$ (K/W)
konduktans	$1/R = \sigma A / a$ (A/V)	$1/R_0 = \kappa A / a$ (W/K)
resistivitet	$1/\sigma = \rho$	$1/\kappa$