

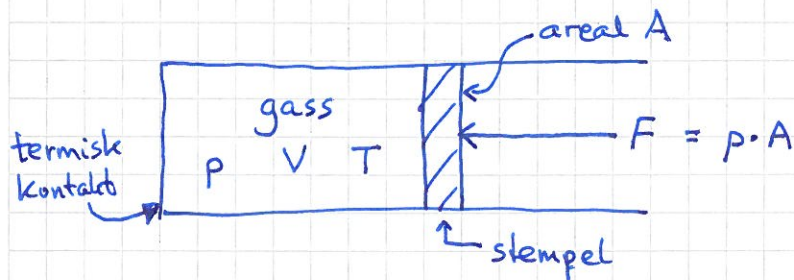
1. hovedsetning [YF 19,20; LHL 15,13; HS 11 (8)] (73)

Reversible vs irreversible prosesser [YF 20.1; LHL 13.3,13.7; HS 11.2]

En rev. pros. kan reverseres ("kjøres baklengs") slik at både system og omgivelser kommer tilbake til starttilstanden.

Prosessen må da gå tilstrekkelig langsomt ("kvasistatisk"), for å unngå dissipasjon (dvs energitap pga friksjon, turbulens etc).

Eks: Isoterm kompresjon



Gass i beholder med tettsluttende stempel, tverrsnitt med areal A .

omgivelser med temp. T

Start-tilstand: $V_i, p_i = F_i/A, T$

Slutt-tilstand: $V_f, p_f = F_f/A, T$

Underveis: $V_f < V < V_i, p_i < p < p_f, T$

Kompresjonen er reversibel dersom gassens termodyn. tilstand (gitt ved p, V, T) er veldefinert hele veien fra start-til slutt-tilstand.

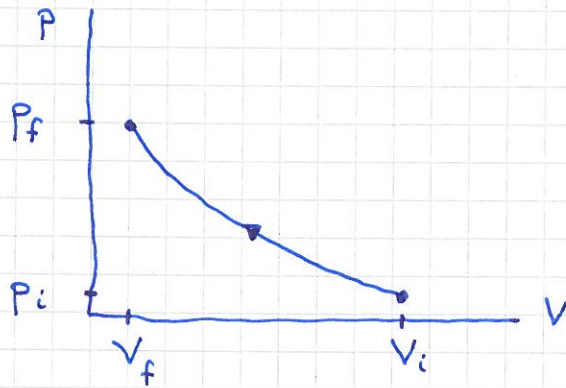
I praksis er alle reelle prosesser mer eller mindre irreversible, men det kan være en brukbar tilnærming å betrakte dem som reversible. Vi kan lære mye ved å analysere problemet med en slik idealisering.

Eks. på irrev. pros. :

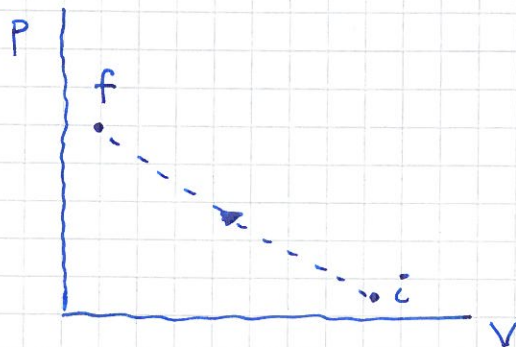
(74)

Rask kompresjon av gassen i beholderen. Vi får turbulens, trykk og temp. er ikke konstant i helegassen ($\nabla p \neq 0, \nabla T \neq 0$), og vi har (prdf) ikke termodynamisk likevekt underveis.

En kurve i et (likevelts-)diagram innebærer at prosessen er reversibel:



For å framstille irreversibile prosesser kan vi f.eks. bruke en stiplet kurve:



irrev. kompresjon;
 p, T ikke veldefinert
underveis

Arbeid

[YF 19.2; LHL 13.5; HS 11.3]

(75)

= alle former for energioverføring mellom system og omgivelser, unntatt slike som skyldes temperaturforskjeller

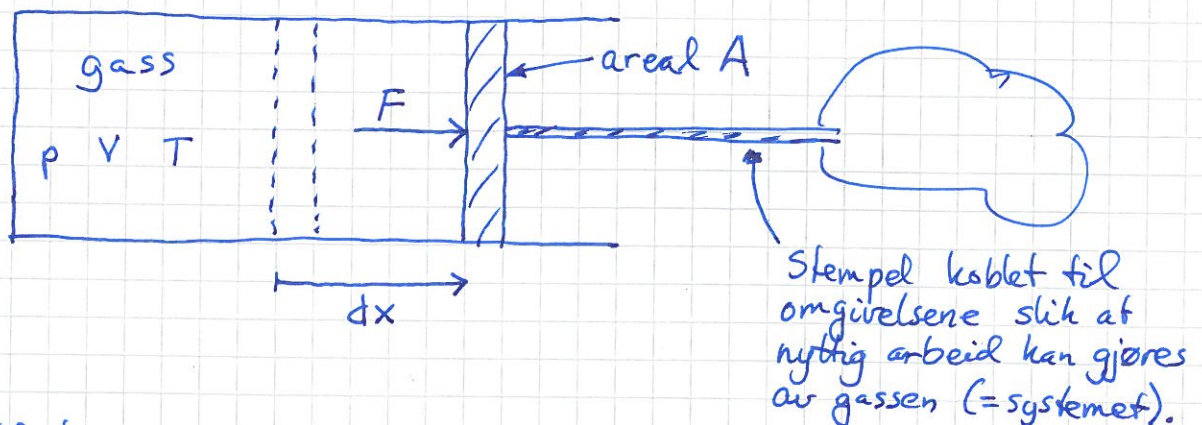
Fra mekanikken: $dW \stackrel{\text{def}}{=} \vec{F} \cdot d\vec{s}$
arbeid \uparrow \vec{F} \uparrow $d\vec{s}$ \uparrow forflytning
kraft

Eks (fra mekanikk):

$-kx \cdot dx =$ arbeid utført av ideell fjær ($k =$ fjærkonst.)

$\tau \cdot d\phi =$ ——— " ——— dreiemoment τ ved rotasjon $d\phi$

Standardeksemplet i termodynamikk er gjerne beholder med gass og stempel:



Arb. utført av gassen på omgivelsene ved utvidelse fra V til $V + dV$ ved trykk p :

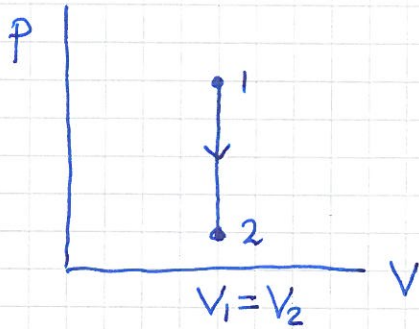
$$dW = F \cdot dx = pA \cdot \frac{dV}{A} = p \cdot dV$$

Fortegnsvalg for arbeid: $dW > 0$ når systemet gjør arbeid på omgivelsene ($dV > 0$)

Arbeid i ulike reversible prosesser:

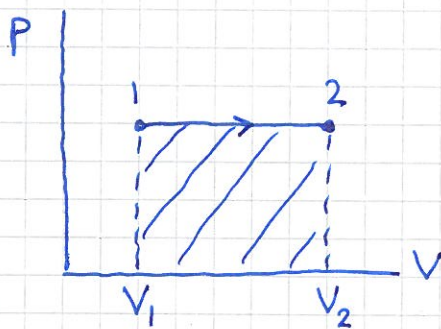
(76)

Isokor prosess:



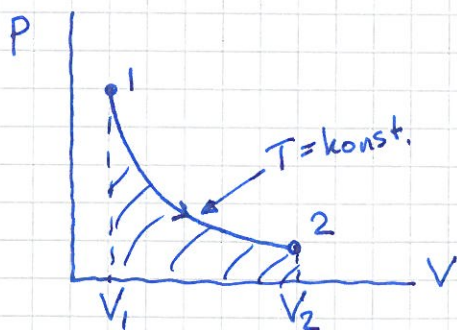
$$dV = 0$$
$$\Rightarrow W = \int_1^2 dW = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \underline{\underline{0}}$$

Isobar prosess:



$$W = \int_1^2 dW = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \underline{\underline{p(V_2 - V_1)}}$$

Isoterm prosess med ideell gass:



$$pV = Nk_B T$$
$$\Rightarrow p(V) = Nk_B T \cdot \frac{1}{V}$$
$$\Rightarrow W = Nk_B T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$
$$= \underline{\underline{Nk_B T \ln \frac{V_2}{V_1}}}$$

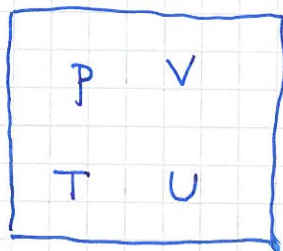
For alle prosessene ser vi at

$$W = \text{arealet under kurven } p(V)$$

Indre energi [YF 19.4, 19.6; LHL 13.6; HS 8.4]

(77)

Gass i beholder:



$$\begin{aligned}U &= \text{gassens energi} = \text{indre energi} \\ &= E_k + E_p \\ &= \text{partikkelenes kinetiske energi} + \\ &\quad \text{deres potensielle energi pga} \\ &\quad \text{innbyrdes vekselvirkning} \\ &= U(T, V)\end{aligned}$$

Indre energi for
ideell gass:

Med ideell gass er $E_p = 0$, dvs ingen vekselvirkning mellom molekylene. Da blir U uavhengig av volumet V :

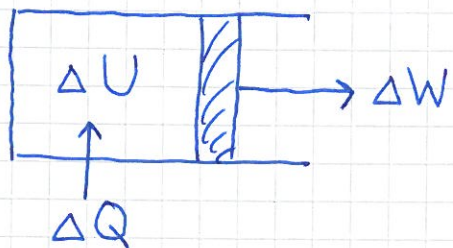
$$U = U(T) \text{ for ideell gass}$$

Varme og 1. hovedsetning [YF 19.4; LHL 15; HS 11.1, 8.4]

1. hovedsetning er essensielt en erkjennelse av hva vi mener med varme:

Varme er energioverføring pga temperaturforskjeller

Når andre energioverføringsformer er arbeid (s 75), kan 1. hovedsetning formuleres som energibevarelse for systemet:



$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W \quad \text{1. hovedsetning}$$

Dvs: Varme ΔQ som tilføres systemet går med til en endring ΔU i systemets indre energi, samt til det arbeidet ΔW systemet utfører på omgivelsene.

På "differensiell form" (dvs små endringer):

$$dQ = dU + dW$$

Merk: $U = U(T, V)$ er en tilstandsfunksjon, dvs vi kan betrakte U som en "vanlig funksjon" av T og V . Da kan vi derivere U mhp T og V , og U har et såkalt totalt differensial:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Men Q og W er ikke tilstandsfunksjoner, men såkalte prosessvariable. Vi kan ikke skrive Q og W som "vanlige funksjoner" av tilstandsvariable. Vi kan ikke si at gassen "har en viss varme" eller "har et visst arbeid". Dermed har Q og W heller ikke noe tilhørende totalt differensial.

Noen bøker vil sette et "merke", dvs dQ og dW , for å understreke at Q og W ikke er tilstandsfunksjoner. (79)

Altså:

- U er entydig bestemt av systemets tilstand (T og V)
- U er prop. med N , dvs en ekstensiv størrelse
- Q og W avhenger av prosessen fra start- til slutt-tilstand

Energienheter:

I SI-enheter har vi selvsagt $[U] = [Q] = [W] = \underline{\text{J}}$.

Mye brukt er også (spesielt for varme):

1 cal (kalori) = påkrevd energi for å øke T fra 14.5°C til 15.5°C i 1 gram H_2O ved $p = 1 \text{ atm}$

$$\Rightarrow 1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

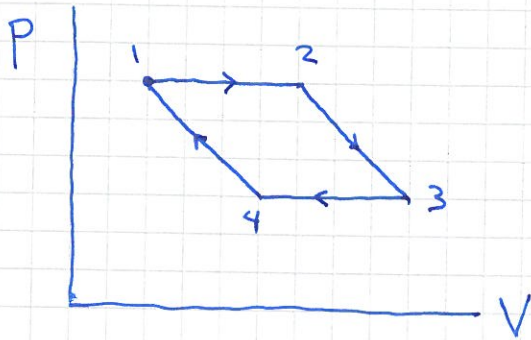
Kjemikere bruker gjerne:

$$\begin{aligned} 1 \text{ kcal/mol} &= 1000 \cdot 4.184 \text{ J} / 6.022 \cdot 10^{23} \text{ partikler} \\ &= 6.948 \cdot 10^{-21} \text{ J (pr partikkel)} \\ &= 43.4 \text{ meV} \quad (\rightarrow \text{''} \leftarrow) \end{aligned}$$

$$[1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}]$$

Kretsprosesser [YF 19.4; LHL 18.1; HS 11.4]

80



Prosesser som starter og slutter
i samme tilstand

$$\Rightarrow \Delta U = 0 \text{ for kretsprosess}$$

$$\Rightarrow \Delta Q = \Delta W \quad \text{---||---}$$



Dvs:

Arbeid utført pr syklus (omløp)

= Omskuttet areal i pV-planet

Følgelig:

Med klokka $\Rightarrow \Delta W > 0$ (Netto arbeid utført av syst.)

Mot klokka $\Rightarrow \Delta W < 0$ (---||--- på syst.)

Varmekapasitet [YF 17.5, 19.7; LHL 15.2; HS 8.4, 11.5] (81)

$$C = \frac{dQ}{dT} = \text{tilført varme dividert på temperaturendring}$$

Betydning av stor verdi på C :

$\Delta Q = C \cdot \Delta T$; dvs at det kreves mye varme ΔQ for å gi en viss temperaturendring ΔT dersom systemet har stor varmekapasitet C

Måling av C innebærer å måle ΔQ og tilhørende ΔT , ofte med en annen termodyn. størrelse holdt fast, enten $V = \text{konst.}$ eller $p = \text{konst.}$

Med $V = \text{konst.}$:

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V \stackrel{\substack{dV=0 \\ dW=0}}{=} \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Med $p = \text{konst.}$:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{dU + dW}{dT} \right)_p = \left(\frac{dU + p dV}{dT} \right)_p > C_V$$

Enhet: $[C] = \text{J/K}$ (ert cal/K)

C er prop. med stoffmengden \Rightarrow ofte mer hensiktsmessig med spesifikke varmekapasitet:

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

$$c_m = C/n = \text{---} \text{---} \text{ mol} = \text{molar varmekap.}$$

$$[c_m] = \text{J/mol} \cdot \text{K}$$

C_p vs C_v [YF 19.7; LHL 15.2; HS 11.5]

Væsker, faste stoffer: liten $\Delta V/\Delta T \Rightarrow C_p \approx C_v$

Gasser: betydelig $\Delta V/\Delta T \Rightarrow C_p$ betydelig større enn C_v

$$dQ = dU + p dV \stackrel{U=U(T,V)}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p dV$$

$$\Rightarrow \underbrace{\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p}_{C_p} = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_v} + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\Rightarrow C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (\text{gjelder generelt})$$

For ideell gass:

$$U = U(T) \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{Nk_B T}{p}\right) = \frac{Nk_B}{p} = \frac{V}{T} \Rightarrow p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = nR (=Nk_B)$$

$$\Rightarrow \boxed{C_p - C_v = nR ; C_{pm} - C_{vm} = R} \quad (\text{ideell gass})$$

Eksp. (ved romtemperatur):

$$\text{Ar: } C_{pm} = 2.52R, C_{vm} = 1.52R, C_{pm} - C_{vm} = 1.00R$$

$$\text{N}_2: C_{pm} = 3.49R, C_{vm} = 2.49R, C_{pm} - C_{vm} = 1.00R$$

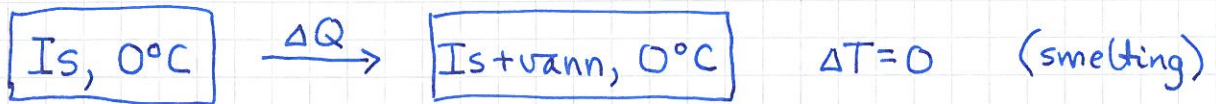
$$\text{Atomære gasser: } C_{pm} \approx 5R/2, C_{vm} \approx 3R/2, \gamma = C_p/C_v = 5/3$$

$$\text{2-atomige " " : } C_{pm} \approx 7R/2, C_{vm} \approx 5R/2, \gamma = 7/5$$

$$\text{Metaller: } c_m \approx 3R \quad (\text{Dulong-Petits lov})$$

Latent varme [YF 17.6; LHL 13.2; HS 10.1]

(83)



Dvs: Faseoverganger. "Latent varme", $L = \Delta Q$,
tilføres uten at T endres. (Formelt blir da: $C' \rightarrow \infty$)

Smeltevarme, is : $L_{sm} \approx 80 \text{ cal/g}$
Fordampingsvarme, vann : $L_f \approx 540 \text{ cal/g}$ } (ved 1 atm)

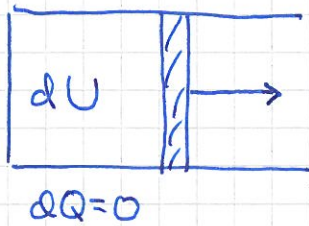
Sublimasjon, is \rightarrow vanndamp : $L_{sub} \approx L_{sm} + L_f \approx 620 \text{ cal/g}$

Latent varme går med til :

- å gjøre arbeid mot det ytre trykket (ved f og sub ;
som regel liten ΔV ved sm)
- å øke avstanden mellom molekylene, som gir økt
indre potensiell energi uten at indre kinetisk energi
endres $\Rightarrow T$ kan forbli uendret

Adiabatiska prosesser [YF 19.8; LHL 15.3, HS 11.6] (84)

= varmeisolerete prosesser, $\Delta Q = 0$, $\Delta U = -\Delta W$



$$0 = dU + p dV$$

Anta ideell gass:

$$p dV = \frac{nRT}{V} dV = \overbrace{(C_p - C_v)}^{= nR} T \frac{dV}{V} = C_v (\gamma - 1) T \frac{dV}{V}$$

Her er $\gamma = C_p / C_v$ den såkalte adiabatkonstanten.

Med $dU = C_v dT$ fås:

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln T = -(\gamma - 1) \ln V + \text{konst.}$$

$$\Rightarrow \ln T + \ln V^{\gamma-1} = \text{konst.} \Rightarrow \ln (T \cdot V^{\gamma-1}) = \text{konst.}$$

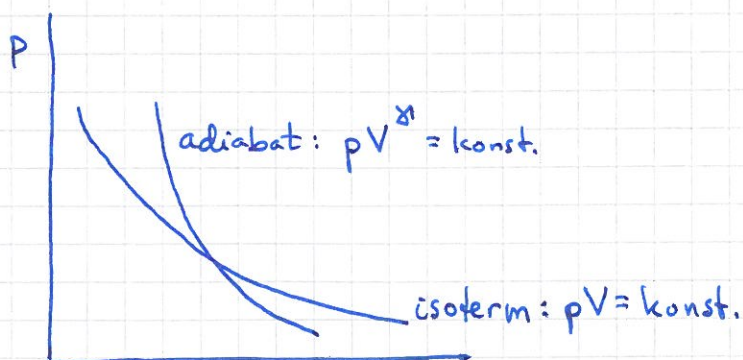
$$\Rightarrow \boxed{T \cdot V^{\gamma-1} = \text{konst.}}$$

$$\begin{aligned} T &\sim p \cdot V \\ \Rightarrow & \end{aligned}$$

$$\boxed{p \cdot V^{\gamma} = \text{konst.}}$$

$$\begin{aligned} V &\sim T/p \\ \Rightarrow & \end{aligned}$$

$$\boxed{p \cdot T^{-\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \text{konst.}}$$



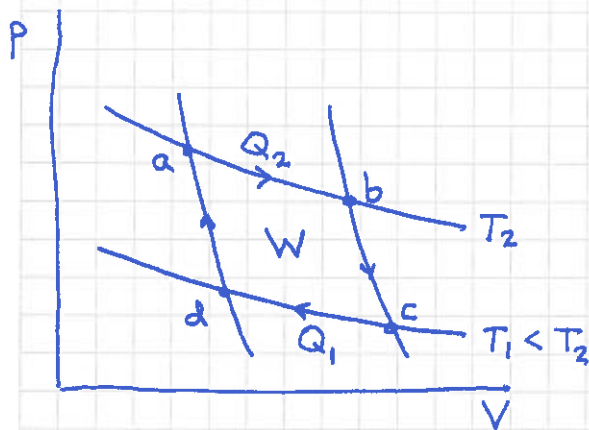
$\gamma > 1 \Rightarrow$ adiabat brattere enn isoterm for ideell gass

Carnotprosessen [YF 20.6; LHL 15.4; HS 11.7]

(85)

[Sadi Carnot, 1796-1832, fransk ingeniør under den industrielle revolusjon]

Reversibel kretsprosess med 2 adiabatener og 2 isotermer



$a \rightarrow b$: isoterm utvidelse ved T_2 , $Q_2 > 0$

$b \rightarrow c$: adiabatisk — fra T_2 til T_1 , $Q=0$

$c \rightarrow d$: isoterm kompresjon ved T_1 , $Q_1 < 0$

$d \rightarrow a$: adiabatisk — fra T_1 til T_2 , $Q=0$

Virkningsgrad: $\eta = \frac{\text{nytte}}{\text{kostnad}}$

Her: nytte = netto utført arbeid = W

kostnad = tilført varme = Q_2

$$\oint dU = 0 \Rightarrow W = Q_2 + Q_1$$

$$\Rightarrow \eta_c = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} < 1$$

Anta ideell gass, $U = U(T) \Rightarrow \Delta U = 0$ langs isotermene

$$\Rightarrow Q_2 = W_{ab} = \int_{V_a}^{V_b} p dV = nRT_2 \int_{V_a}^{V_b} \frac{dV}{V} = nRT_2 \ln \frac{V_b}{V_a}$$

$$Q_1 = W_{cd} = \int_{V_c}^{V_d} p dV = \dots = nRT_1 \ln \frac{V_d}{V_c}$$

Langs adiabatene $b \rightarrow c$ og $d \rightarrow a$: $T \cdot V^{\gamma-1} = \text{konst.}$

$$\Rightarrow T_2 V_b^{\gamma-1} = T_1 V_c^{\gamma-1} \quad \text{og} \quad T_1 V_d^{\gamma-1} = T_2 V_a^{\gamma-1} \quad (86)$$

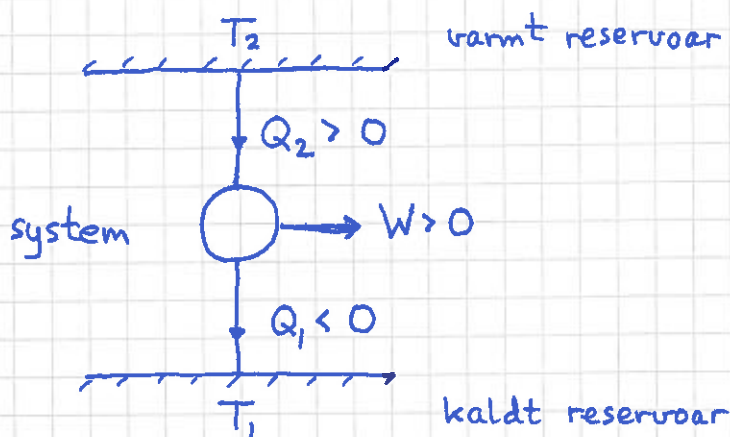
$$\Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_c}{V_b}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_d}{V_a}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_c}{V_b} = \frac{V_d}{V_a} \Rightarrow \frac{V_a}{V_b} = \frac{V_d}{V_c}$$

$$\Rightarrow Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_a}{V_b} = \underbrace{\left(-nRT_2 \ln \frac{V_b}{V_a}\right)}_{-Q_2} \cdot \frac{T_1}{T_2} = -\frac{T_1}{T_2} Q_2$$

$$\Rightarrow W = Q_2 + Q_1 = Q_2 \left(1 - T_1/T_2\right)$$

$$\Rightarrow \boxed{\eta_c = 1 - T_1/T_2} \quad \text{Virkningsgrad for Carnot-prosess, her med ideell gass.}$$

Varmekraftmaskin (som ovenfor):

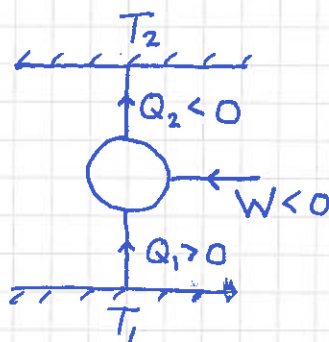
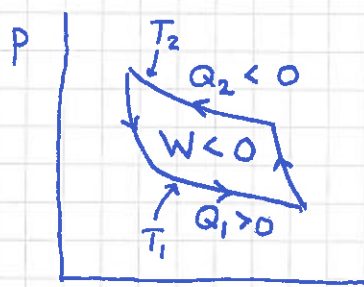


- Tilfører varme, Q_2 , for å få utført arbeid, W .
- Virkningsgrad for reell varmekraftmaskin: $\eta < \eta_c < 1$.
- Et varmereservoar har så stor varmekapasitet C at dets temperatur ikke endrer seg ved tilførsel/uttrekk av varme, $\Delta T = \Delta Q/C = 0$.

Kjøleskap og varmepumpe:

(87)

Varmekraftmasken kjørt baklengs.



- Gjør arbeid, W , på systemet for å trekke varme, Q_1 , ut av lavtemperaturreservoaret.
- Kjøleskap: T_1 inni ($\approx 4^\circ\text{C}$), T_2 utenfor ($\approx 22^\circ\text{C}$)

Virkn.grad (Effektfaktor):

$$E_K = \text{nytte} / \text{kostnad} = \text{varme ut av kjøleskapet} / \text{tilført arbeid (elektrisk)} = |Q_1 / W| = |Q_1 / (Q_1 + Q_2)|$$

Teoretisk grense bestemt av Carnot-prosessen:

$$E_K^c = \frac{1}{|1 + Q_2/Q_1|} = \frac{1}{|1 - T_2/T_1|} = \underline{\underline{\frac{T_1}{T_2 - T_1}}}$$

- Varmepumpe: T_1 ute (mellom -30°C og $+20^\circ\text{C}$)
 T_2 inne ($\approx 22^\circ\text{C}$)

Effektfaktor:

$$E_V = \text{varme inn i huset} / \text{tilført arbeid} = |Q_2 / W| = |Q_2 / (Q_1 + Q_2)|$$

Teoretisk grense (Carnot):

$$E_V^c = \frac{1}{|Q_1/Q_2 + 1|} = \frac{1}{|-\frac{T_1}{T_2} + 1|} = \underline{\underline{\frac{T_2}{T_2 - T_1}}}$$

Eksempler, kommentarer:

(88)

- Luft-til-luft varmepumpe, $T_2 = 295 \text{ K}$ (22°C inne):

$$\epsilon_V^c (T_1 = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}) = 295/22 =$$

$$\epsilon_V^c (T_1 = -20^\circ\text{C} = 253 \text{ K}) = 295/42 =$$

$$\text{Reelle varmepumper: } \epsilon_V \lesssim \epsilon_V^c / 4$$

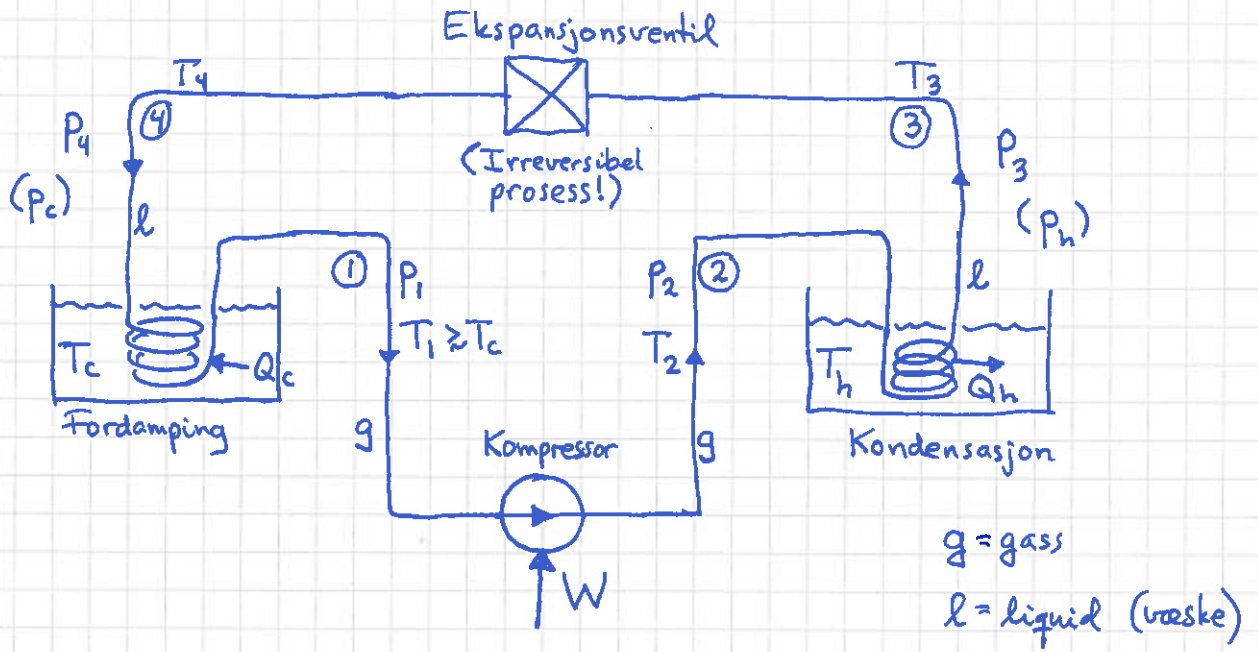
- Jordvarmepumpe: $T_1 \approx 5^\circ\text{C} = 278 \text{ K}$ (stabilt, 80-200 m under bakken) $\Rightarrow \epsilon_V^c \approx 295/17 =$

- Kjøleskap: $T_1 = 4^\circ\text{C} = 277 \text{ K}$

$$\Rightarrow \epsilon_K^c = \frac{T_1}{T_2 - T_1} = \frac{277}{18} \approx 15$$

$$\Rightarrow |W| > |Q_c| / 15$$

- \Rightarrow Hvis varmeledning inn i kjøleskapet er f.eks. 1.5 kW , må vi forbruke elektrisk effekt 100 W for å opprettholde konstant $T_1 = 4^\circ\text{C}$ i kjøleskapet.

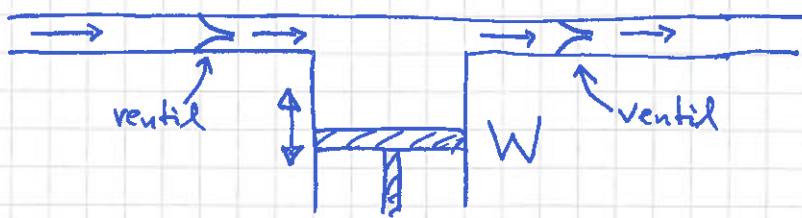


Tallverdier (f.eks.):

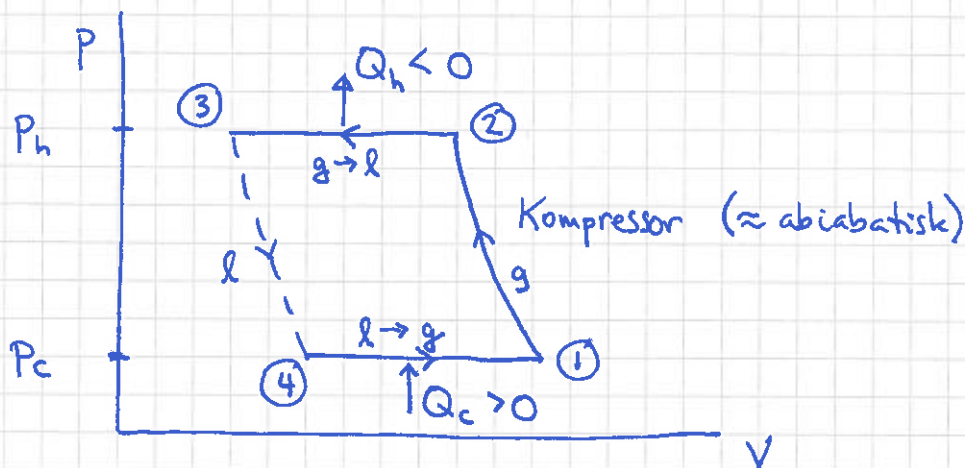
$T_1 = 3.6 \text{ (}^\circ\text{C)}, T_2 = 39.6, T_3 = 26.3, T_4 = -0.2$

$T_c = 2.9, T_h = 23.6, P_1 = P_4 = P_c = 2 \text{ bar}, P_2 = P_3 = P_h = 9 \text{ bar}$

"Systemet" er kjølevæsken som sirkulerer gjennom rørsystemet, og pumpes av kompressoren:



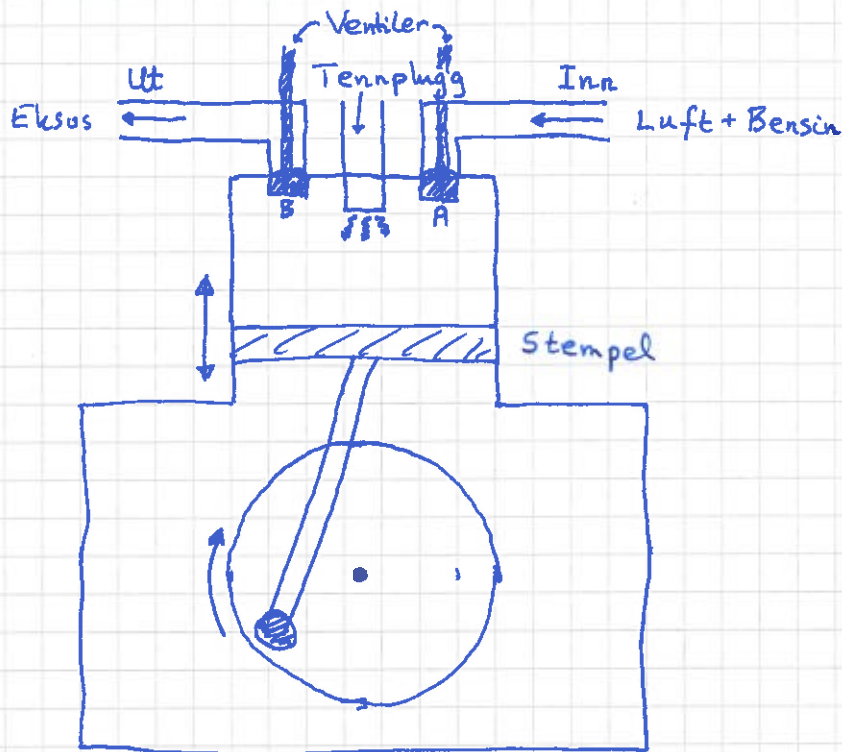
I et pV-diagram:



4-takts bensinmotor

[YF ~~20.3~~; LHL 16.4; HS 11.8]

90



1. A åpen, B lukket, luft+bensin inn

1→2. A og B lukket, stempel opp, adiabatisk kompresjon
 $\Delta V < 0$, $\Delta p > 0$, $\Delta T > 0$, $W_{12} < 0$, $Q_{12} = 0$

2→3. A og B lukket, antenning med gnist fra tennplugg
 $\Delta V = 0$, $\Delta p > 0$, $\Delta T > 0$, $W_{23} = 0$, $Q_{23} > 0$

3→4. A og B lukket, stempel ned, adiabatisk utvidelse
 $\Delta V > 0$, $\Delta p < 0$, $\Delta T < 0$, $W_{34} > 0$, $Q_{34} = 0$

4→1. A lukket, B åpen, stempel opp, eksos ut
 $\Delta V = 0$ (for "systemet" = forbrent ~~luft~~ luft/bensin-blending)
 $\Delta T < 0$, $\Delta p < 0$, $Q_{41} < 0$, $W_{41} = 0$

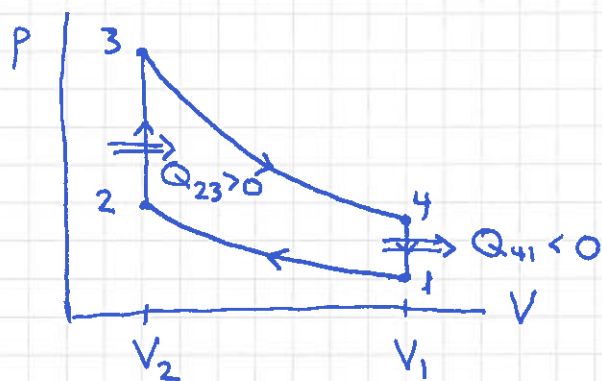
1. A åpen, B lukket, luft + bensin inn

osv.

Idealisering i pV-diagram:

(91)

Reversibel Otto-syklus.



$$\eta_o = \frac{W}{Q_{23}} = \frac{Q_{23} + Q_{41}}{Q_{23}} = \frac{Q_{23} - |Q_{41}|}{Q_{23}} = 1 - \frac{|Q_{41}|}{Q_{23}}$$

$$Q_{23} = C_V (T_3 - T_2), \quad |Q_{41}| = C_V (T_4 - T_1)$$

$$\Rightarrow \eta_o = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_4 (1 - T_1/T_4)}{T_3 (1 - T_2/T_3)}$$

Adiabater $1 \rightarrow 2$ og $3 \rightarrow 4 \Rightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (T_1 < T_2)$

[$\gamma \approx 1.4$; mest luft] og $T_4 V_1^{\gamma-1} = T_3 V_2^{\gamma-1} \quad (T_4 < T_3)$

$$\Rightarrow \frac{T_1}{T_4} = \frac{T_2}{T_3} \quad \text{og} \quad \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow \eta_o = 1 - \frac{T_4 (1 - T_1/T_4)}{T_3 (1 - T_2/T_3)} = \underline{\underline{1 - \frac{T_4}{T_3}}} \quad \left[\eta_c = 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} \Rightarrow \eta_o < \eta_c \right]$$

ert. $\eta_o = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = 1 - \frac{1}{(V_1/V_2)^{\gamma-1}}$

der $V_1/V_2 =$ kompresjonsforholdet

Diesel-syklus:



2 adiabater, 1 isobar, 1 isokor