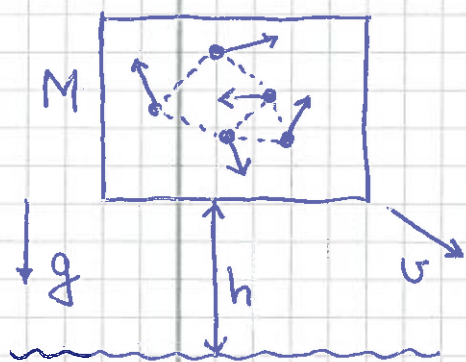


10/11 Indre energi

35

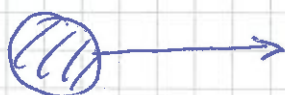


U = systemets indre energi
= sum av molekylene kinetiske og potensielle energi

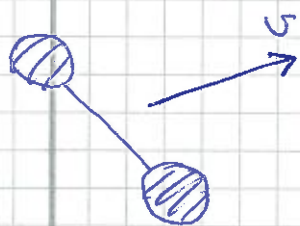
Den "ytre" mekaniske energien, $Mgh + \frac{1}{2}Mv^2$, regnes ikke som indre energi.

Indre kinetisk energi:

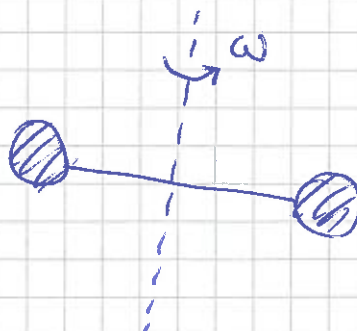
Atomær gass (edelgasser): $E_k = E_k^{\text{trans}}$ (kun translasjon)



Molekyler med to (eller flere) atomer: (gass eller væske)

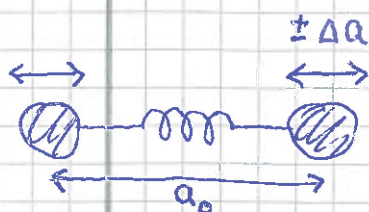


$$E_k^{\text{trans}} = \frac{1}{2}mv^2$$



$$E_k^{\text{rot}} = \frac{1}{2}I\omega^2$$

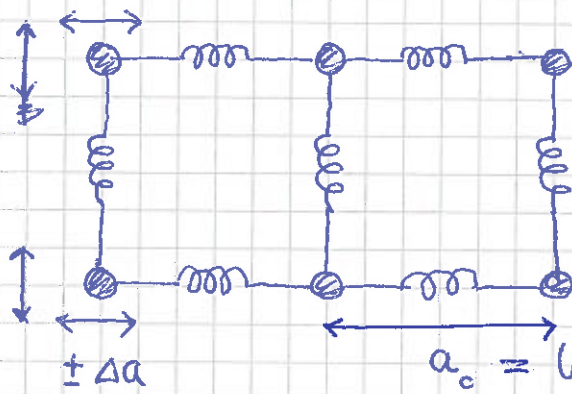
(rotasjon)



$$E_k^{\text{vib}}$$

(vibrasjon)

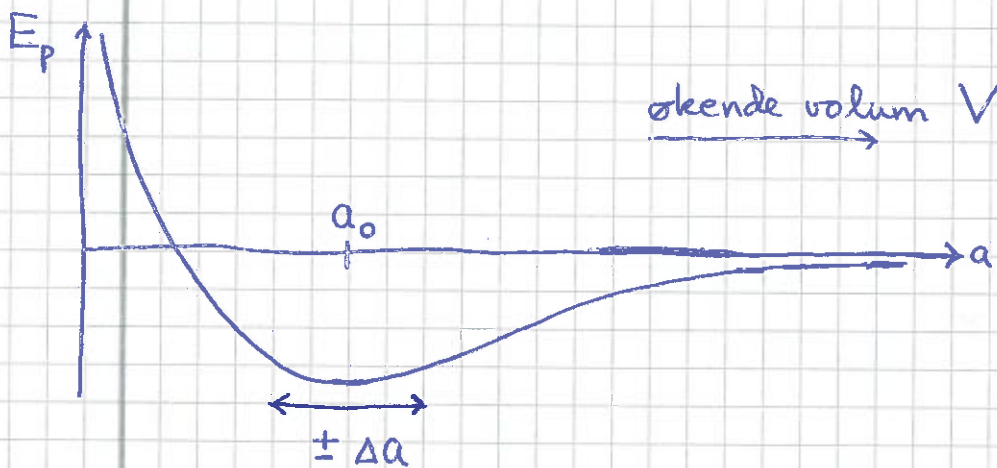
Fast stoff (krystall) :



$$E_k = E_k^{vib}$$

$a_0 = \text{likevektsavstand ("gitterkonstant")}$

Indre potensiell energi :



- Minimal E_p når $a = a_0$
- Smelting av fast stoff, evt. fordamping av væske, innebærer at bindinger mellom atomer, evt. molekyler, brytes; a blir mye større enn a_0 . Ser at dette krever tilførsel av energi, siden E_p da øker.
- Generelt avhenger E_p av volumet; $E_p(V)$
- For en ideell gass er $E_p = 0$, slik at $U = E_k$

Indre kinetisk energi og temperatur:

Ekvipartisjonsprinsippet ("lik fordeling") sier at ved absolutt temperatur T bidrar hvert kvadratiske ledd i energien med $\frac{1}{2}k_B T$ pr partikkel, i gjennomsnitt.

Dermed, siden $E_k^{\text{trans}} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$, dvs tre kvadratiske ledd ("frihetsgrader"):

$$\langle E_k^{\text{trans}} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad \text{for gass med } N \text{ molekyler}$$

Evt: Absolutt temperatur T er et direkte mål på molekylenees midlere kinetiske translasjonsenergi!

På lignende vis har molekyler kvadratiske rotasjons- og vibrasjonsfrihetsgrader, som hver bidrar med $\frac{1}{2}k_B T$ pr molekyl til hhv $\langle E_k^{\text{rot}} \rangle$ og (ved høy nok temperatur!) $\langle E_k^{\text{vib}} \rangle$, og dermed til gassens totale indre energi

$$U = \langle E_k^{\text{trans}} \rangle + \langle E_k^{\text{rot}} \rangle \quad \left(+ \langle E_k^{\text{vib}} \rangle \right)$$

Lineære molekyler ($O_2, N_2, CO_2, \dots$):

$\langle E_k^{\text{rot}} \rangle = \frac{2}{2} N k_B T$; pga rotasjon om to uavhengige akser (rot. om molekylets akse gir ikke bidrag!)

Ikke-lineære molekyler ($H_2O, CH_4, \dots$):

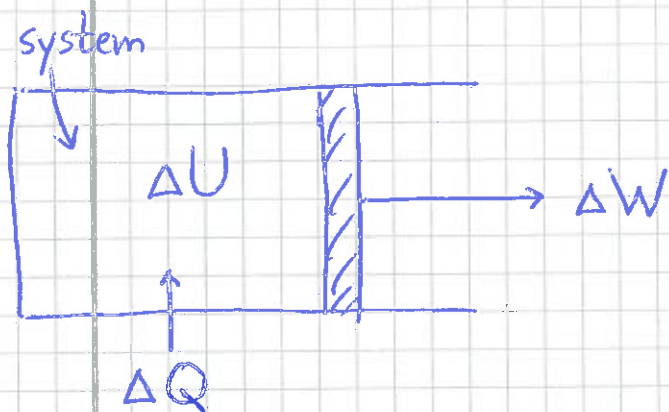
$\langle E_k^{\text{rot}} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$; pga rot. om tre uavh. akser

Varme, arbeid og termodynamikkens 1. lov

(38)

Varme = overført energi pga temperaturforskjeller; via varmeledning, stråling eller konveksjon; symbol Q , evt. ΔQ

Arbeid = andre former for energioverføring; symbol W , ΔW



ΔQ = varme tilført systemet fra omgivelsene

ΔW = arbeid utført av systemet på omgivelsene

ΔU = endring i systemets indre energi

Energibevarelse (eksperimentelt faktum):

Den totale energien i et isolert system er konstant.

Her innebærer "isolert system" systemet + omgivelsene.

Dermed følger:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W$$

Termodynamikkens 1. lov
("1. hovedsetning")

Merk fortegnskonvensjonen:

$\Delta Q > 0$ betyr varme inn i systemet

$\Delta W > 0$ — arbeid utført av systemet

$\Delta U > 0$ — økning i systemets indre energi

Varmekapasitet. Kalorimetri



$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$ = legemets (systemets) varmekapasitet. Enhet: $[C] = \frac{J}{K}$

Siden C selvsagt er proporsjonal med stoffmengden, er det mer hensiktsmessig med spesifikk varmekapasitet:

$c = C/m$ = varmekap. pr masseenhet ($J/kg \cdot K$)

$C_m = C/n$ = varmekap. pr mol ($J/mol \cdot K$)
(evt. molar varmekap.)

⇒ For å øke temp. med ΔT i masse m , evt. stoffmengde n , trengs varmetilførselen

$$\Delta Q = C \Delta T = c m \Delta T = C_m n \Delta T$$

Ekspementene kan utføres ved ulike betingelser:

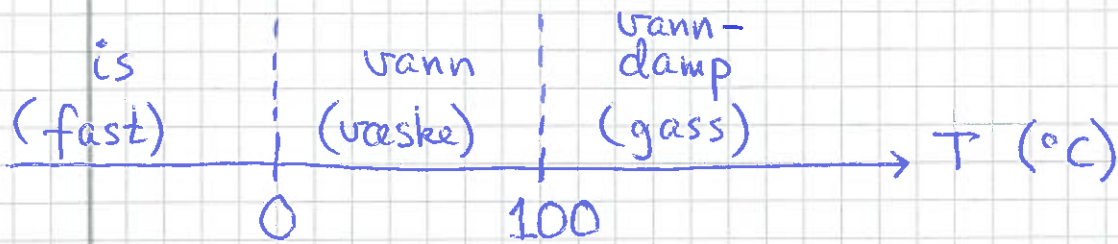
$C_p = (\Delta Q/\Delta T)_p$ = varmekap. målt med konstant trykk p

$C_v = (\Delta Q/\Delta T)_v$ = ————— || ————— volum V

[Har alltid $C_p > C_v$, spesielt for gasser. Hvorfor?]

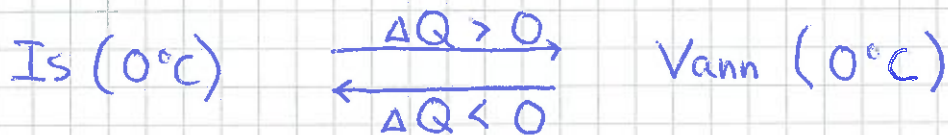
Faseoverganger og latent varme

H₂O ved normalt trykk:

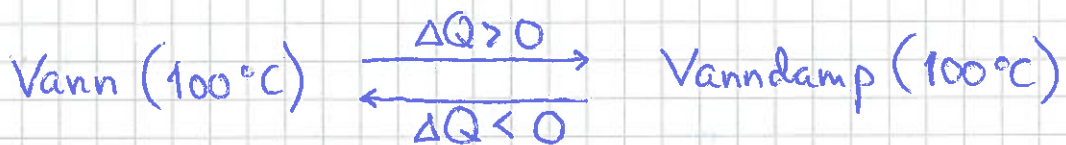


Overgang / Likevekt mellom ulike faser ved 0°C og 100°C :

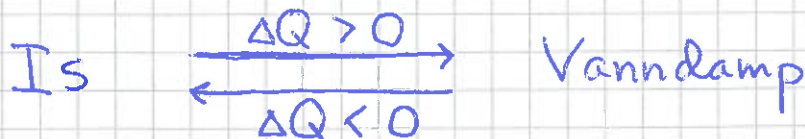
Smelting / Frysing (størkning):



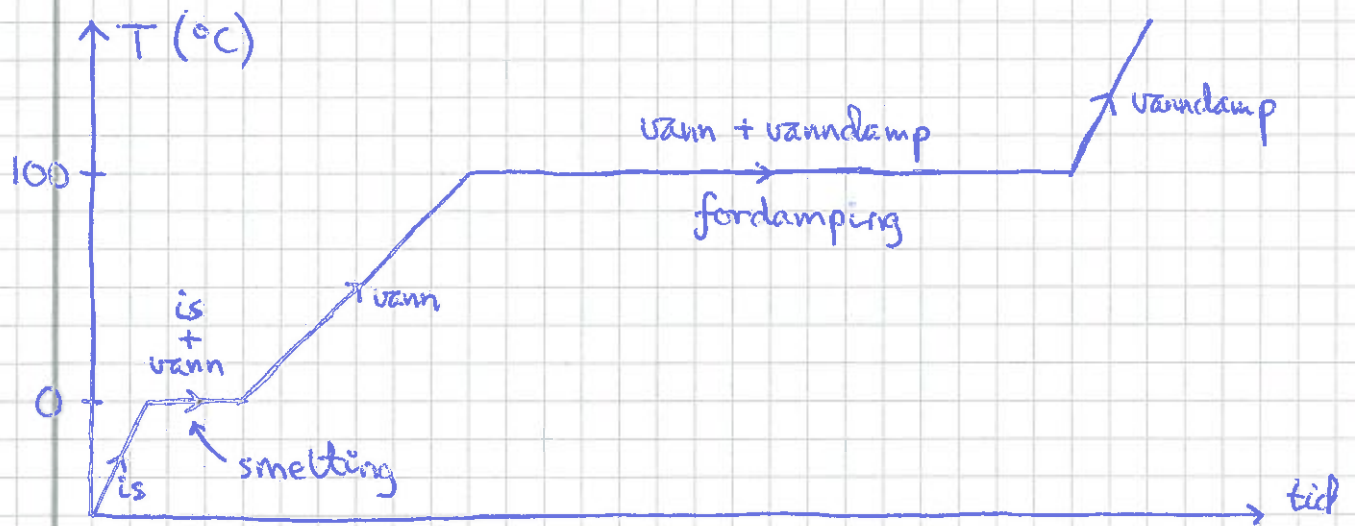
Fordamping (koking) / Kondensasjon:



Sublimasjon / Deposisjon:



Med jevn tilførsel av varme, dvs konstant varmeeffekt $P = \Delta Q / \Delta t$:



Ved faseovergangene tilføres varme uten at temperaturen øker

$$\Rightarrow E_k = E_k(T) = \text{konstant ved faseovergangene}$$

Tilført varme går med til å bryte bindinger mellom H_2O -molekylene i is (smelting) og vann (fordamping), samt å øke volumet mot det ytre lufttrykket ved fordamping ("dytte luftmolekylene unna")

$$\Rightarrow E_p \text{ øker ved faseovergangene}$$

Spesifikk latent varme:

l_{sm} = smeltevarme = påkrevd varme pr masseenheter for å smelte stoffet

l_f = fordampingsvarme = _____ " _____ fordampe stoffet

l_{sub} = sublimasjonsvarme = _____ " _____ sublimerer stoffet

$$(l_{sub} \approx l_{sm} + l_f)$$

Tallverdier for H_2O :

(42)

$$l_{sm} = 334 \text{ kJ/kg}, \quad l_f = 2257 \text{ kJ/kg}, \quad l_{sub} \approx 2600 \text{ kJ/kg}$$

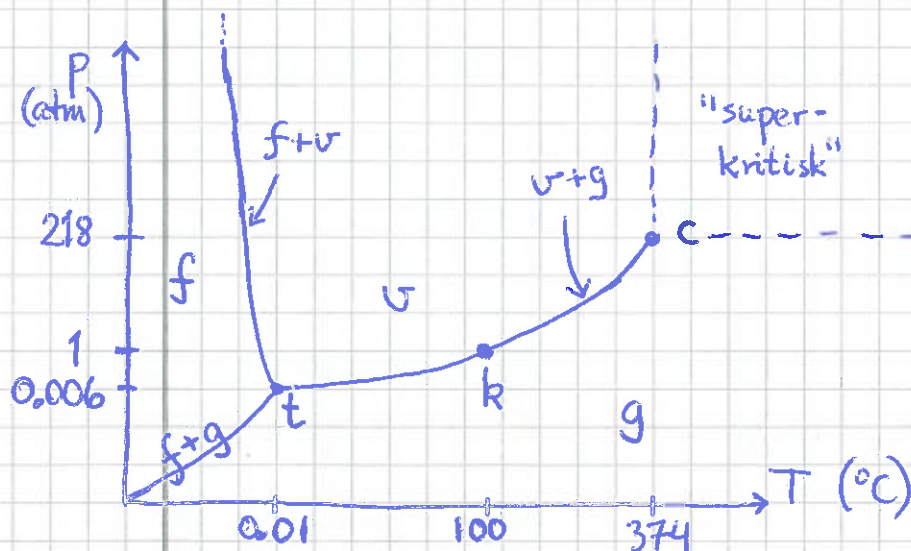
$$\text{Is: } c_p \approx 2.1 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$$

$$\text{Vann: } c_p \approx 4.2 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$$

$$\text{Vanndamp: } c_p \approx 2.0 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$$

1 cal (kalori) øker T fra 14.5 til 15.5°C i 1 gram vann ved $p = 1 \text{ atm} \Rightarrow 1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$

Fasediagram for H_2O :



f: fast stoff (is)
v: væske (vann)
g: gass (damp)

Koeksistenskurver: To faser i likevekt ($f+v$, $v+g$ eller $f+g$)

Trippelpunkt (t): Alle tre faser ($f+v+g$) i likevekt

Kritisk punkt (c): Her ender $v+g$ koeksistenskurven. Hvis $T > T_c = 374^\circ\text{C}$ og $p > p_c \approx 218 \text{ atm}$, forsvinner forskjellen på gass og væske.

Kokepunkt (k): Når damptrykket blir like stort som trykket i lufta omkring vannet, koker vannet. Inne i vannet dannes gassbobler når T blir større enn T_k ($= 100^\circ\text{C}$ ved $p = 1 \text{ atm}$).

Høyt til fjells er lufttrykket litt lavere; da blir T_k litt mindre enn 100°C .

- ① RMS-verdien av hastigheten,

$$U_{\text{RMS}} = \sqrt{\langle u^2 \rangle},$$

Root Mean Square

sier mye om "typiske hastigheter" til molekylene i en gass. Bestem U_{RMS} for molekylene i luft ved $T=300\text{ K}$. (Molar masse er 29 g)

- ② I en gass med toatomige molekyler (mer generelt, lineære molekyler) bidrar fem uavhengige kvadratiske energiledd til gassens indre (kinetiske) energi U ved normale betingelser. Hva er da indre energi i en kubikmeter luft ved $T=300\text{ K}$?

- ③ Hvis varme, ΔQ , tilføres luft som er inneslengt i en beholder med konstant volum V , øker luftas indre energi med like mye som tilført varme, dvs $\Delta U = \Delta Q$. Hva er da C_V for luft?

$$(C_V = (\Delta Q / \Delta T)_V = \Delta U / \Delta T)$$

- ④ Vis at for en toatomig ideell gass gjelder sammenhengen

$$p = \frac{2U}{5V}$$

mellom trykk p , volum V og indre energi U .

⑤ For vann er $c_p = 4.2 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$.
Hva er da molar varmekapasitet c_{pm} for vann? (44)

⑥ Når 5g våndamp kondenserer ved 100°C ,
hva blir endringen ΔU i våndampens indre energi?

⑦ I fasediagrammet for H_2O beskrives koeksistenskurvene
av den såkalte damptrykk-kurven,

$$p_d(T) = p_d(T_t) \cdot \exp\left\{\frac{l}{R}\left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T}\right)\right\},$$

når en av de to fasene er gass, og for temperaturer
ikke alt for langt unna trippelpunktet, $T_t = 273.16 \text{ K}$.
Videre er R gasskonstanten, og l er den aktuelle
molare latente varmen, hvor $l_f \approx 45 \text{ kJ/mol}$ for
fordamping og $l_{\text{sub}} \approx 51 \text{ kJ/mol}$ for sublimasjon.
Trykket p_d er her H_2O -molekylene bidrag til det
totale trykket når lufta er mettet med våndamp.

Sett inn tallverdier og bestem damptrykket p_d ved
romtemperatur, dvs $T = 300 \text{ K}$.

Hvor mange gram H_2O tilsværer dette pr kubikkmeter
luft?

⑧ Regn ut damptrykket p_d i luft med $T = -10^\circ\text{C}$.
Sammenlign med p_d ved romtemperatur.