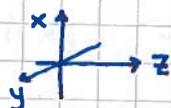
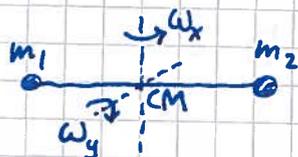


$$\langle K_{\text{trans}} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (\text{s. 94-95})$$

Dette er et eksempel på det mer generelle ekvipartisjonsprinsippet, som fastslår at hvert kvadratiske ledd i energifunksjonen bidrar med $\frac{1}{2} k_B T$ til indre energi pr partikkel. Det gir dermed:

$$\langle K_{\text{rot}} \rangle = \frac{1}{2} I_0 \langle \omega_x^2 + \omega_y^2 \rangle = \frac{2}{2} k_B T \quad \left(\frac{3}{2} k_B T \text{ for ikke-lineare molekyler} \right)$$



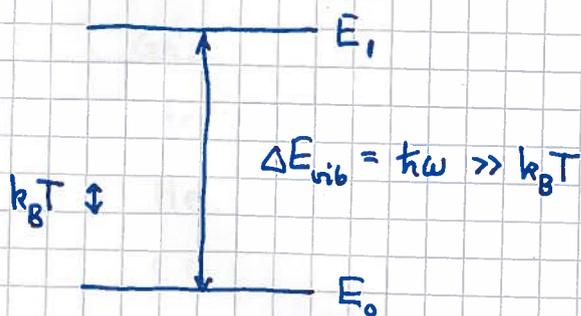
$$I_x = I_y = I_0; \quad I_z = 0 \quad (I = \text{treghetsmoment})$$

Vi forventer nå $\langle K_{\text{vib}} \rangle = \frac{2}{2} k_B T$ pga to kvadratiske ledd i energien til en enkel harmonisk oscillator: $\frac{1}{2} kx^2 + \frac{1}{2} m \dot{x}^2$

Men kvantemekanikk gir kvantisert vibrasjonsenergi

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega \quad (n = 0, 1, 2, \dots; \quad \hbar = h/2\pi = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Js})$$

med avstand mellom energinivåene $\Delta E_{\text{vib}} = \hbar \omega$, som typisk er mye større enn "tilgjengelig termisk energi" i systemet, $k_B T$.



Siden termisk energi i systemet er for liten til å eksitere molekyler til vibrasjonstilstander med høyere energi enn E_0 , vil stort sett alle molekyler ha vibrasjonsenergi E_0 , uavhengig av T .

$$\text{Dermed: } \underline{U = \frac{5}{2} N k_B T + N \cdot E_0}$$

C_V og C_p for ideell gass [YF 18.4; LHL 15.2, 14.2]

(118)

Med $V = \text{konst}$: $dW = p dV = 0 \Rightarrow dQ = dU$

$$\Rightarrow C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{dU}{dT}$$

Med $p = \text{konst}$:

$$\begin{aligned} C_p &= \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{dU}{dT} \right)_p + p \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = \frac{dU}{dT} + p \frac{d}{dT} \left(\frac{Nk_B T}{p} \right)_p \\ &= C_V + Nk_B = C_V + nR \end{aligned}$$

Som ventet er $C_p > C_V$: Med $p = \text{konst.}$ går noe tilført varme med til å gjøre arbeidet $p \Delta V$; med $V = \text{konst.}$ går all tilført varme med til å øke indre energi U , og dermed temperaturen T .

Atomær gass: $U = \frac{3}{2} nRT \Rightarrow C_V = \frac{3}{2} nR, C_p = \frac{5}{2} nR$

Toatomig gass: $U = \frac{5}{2} nRT + \text{konst.} \Rightarrow C_V = \frac{5}{2} nR, C_p = \frac{7}{2} nR$

Stemmer bra med målte verdier :

Gass	C_V / nR
Ar	1.50
He	1.50
CO	2.49
N ₂	2.49
O ₂	2.54

Adiabatiske prosesser [YF 19.8 ; LHL 15.3]

(119)

= prosesser uten tilførsel eller avgivelse av varme,

$$\underline{\Delta Q = 0} \quad \Rightarrow \quad \Delta U = -\Delta W \quad (1. \text{lov})$$

Siden varmeoverføring tar litt tid, er alle tilstrekkelig raske prosesser tilnærmet adiabatiske.

Eks:

- Rask kompresjon av luft i sykkelpumpe. Vi gjør arbeid på lufta. Da er $\Delta W < 0$, $\Delta U = -\Delta W > 0$ og $\Delta T > 0$, som vi har erfart.
- Lydbølger i luft. Små men raske trykkendringer, og dermed adiabatiske forhold, ikke isoterme forhold.

La oss anta ideell gass:

$$pV = nRT \quad ; \quad \text{fra s. 118 er } nR = C_p - C_v \quad \text{og} \quad C_v = \frac{dU}{dT}$$

Med $dQ = 0$ har vi nå $dW = -dU$, dvs $p dV = -C_v dT$,

dvs

$$\frac{nRT}{V} dV = -C_v dT$$

$$\Rightarrow \frac{C_p - C_v}{C_v} \frac{dV}{V} = -\frac{dT}{T}$$

Vi innfører adiabathkonstanten : $\gamma \equiv \frac{C_p}{C_v} > 1$

$$\Rightarrow (\gamma - 1) \frac{dV}{V} + \frac{dT}{T} = 0$$

Integrasjon og omskiving gir nå:

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

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

Kan eliminere T ved å bruke $T = pV/nR$

(120)

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

Kan eliminere V med $V = nRT/p$

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

Siden $p(V) \sim V^{-\gamma}$ med $\gamma > 1$ for adiabat, mens $p(V) \sim V^{-1}$ for isoterm, blir adiabater brattere enn isotermer i pV -diagram:



Atomær gass: $\gamma = 5/3$

Toatomig gass: $\gamma = 7/5$

Generelt:

$$\gamma = C_p / C_v = (f+2)/f \quad \text{der}$$

f = antall kvadratiske frihetsgrader ved den aktuelle temperatur

Lydfarten i luft:

$$p(V) = A \cdot V^{-\gamma} \Rightarrow B = -V \frac{\partial p}{\partial V} = -V \cdot A \cdot (-\gamma) \cdot V^{-\gamma-1} = \gamma A V^{-\gamma} = \gamma p \\ = \gamma N k_B T / V$$

$\rho = m \cdot N/V$; m = midlere molekylmasse

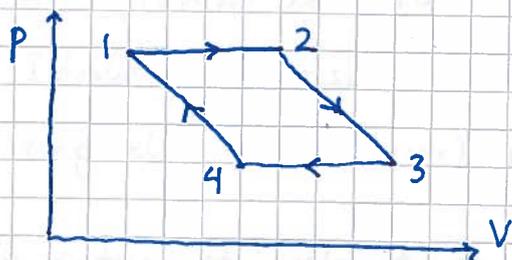
$$\Rightarrow v = \sqrt{B/\rho} = \sqrt{\gamma k_B T / m}$$

Luft: $\gamma \approx 1.4$, $m = 29 \text{ g/mol} = 0.029 / 6.02 \cdot 10^{23} \text{ kg}$

Kretsprosesser

[YF 19.4 ; LHL 15.1]

(121)



Starttilstand = Slutt-tilstand

$\Rightarrow \Delta U = 0$, fordi U er tilstandsfunksjon

$\xrightarrow{\text{1. lag}} \Delta Q = \Delta W$, for hver hele syklus

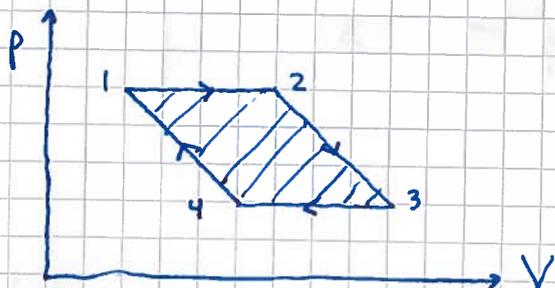
altså netto tilført varme = netto utført arbeid

W_{123} = arbeid utført av systemet ved utvidelsen $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$
= arealet under kurven $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$

W_{341} = arbeid utført på systemet ved kompresjonen $3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$
= minus arealet under kurven $3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$

Netto arbeid utført av systemet pr syklus:

$\Delta W = W_{123} + W_{341} = \underline{\text{omsluttet areal}}$ i pV-diagrammet



$$\Delta W > 0$$

når kretsprosessen går
med klokka

Varmekraftmaskin.

Tilfører systemet netto
varme.

Systemet gjør positivt
netto arbeid på omgivelsene.

(Bensinmotor, dieselmotor)



$$\Delta W < 0$$

når kretsprosessen går
mot klokka

Varmepumpe / kjøleskap.

Gjør netto arbeid på
systemet.

Får overført netto varme
fra reservoar / sted med
lav temp. til reservoar / sted
med høy temp.

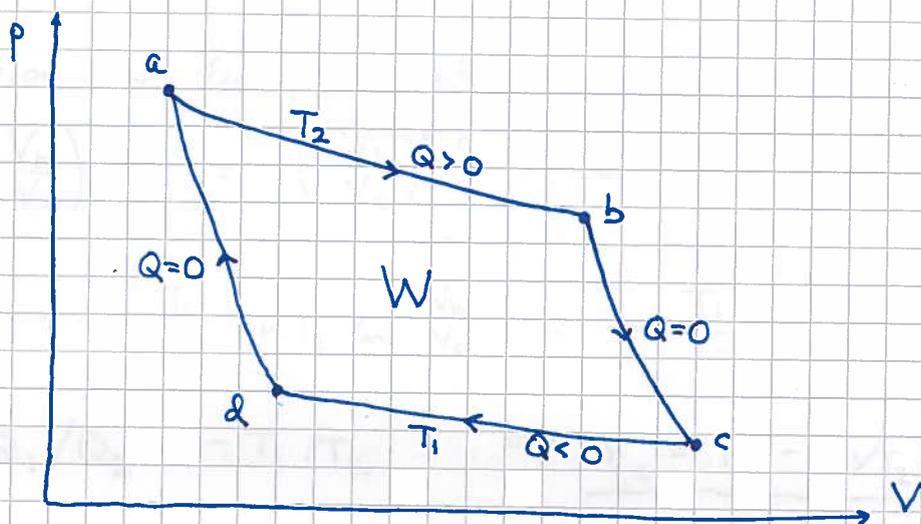
Carnotprosessen

[YF 20.6 ; LHL 15.4]

(122)

- Kretsprosess bestående av 2 isotermer og 2 adiabater.
- Idealisert reversibel prosess, der varme utveksles mellom system og omgivelser (reservoarer) med "ørsmå" temperaturforskjeller, $\Delta T \approx 0$.

Vi antar at systemet er en ideell gass. Da er $pV = nRT$, indre energi avhenger kun av T , og $T \cdot V^{\gamma-1} = \text{konstant}$ i de adiabatiske prosessene. Her er $\gamma = C_p/C_v$.



Virkningsgrad i en kretsprosess:

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

Varmekraftmaskin (som her; med klokka):

$$\left. \begin{array}{l} \text{Nytte} = \text{netto utført arbeid} = W \\ \text{Kostnad} = \text{tilført varme} = Q_2 \end{array} \right\} \Rightarrow \eta = W/Q_2$$

For hver syklus: $\Delta U = 0 \Rightarrow W = Q_2 + Q_1$ (1. lov)

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

Vi skal vise at $Q_1/Q_2 = -T_1/T_2$

$$\Rightarrow \eta_c = 1 - T_1/T_2$$

Carnotprosessens virkningsgrad

Dette er maksimal teoretisk virkningsgrad. Reelle maskiner: $\eta < \eta_c$

Vi utleder $\eta_c = 1 - T_1/T_2$:

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

$$Q_1 = W_{cd} = nRT_1 \ln \frac{V_d}{V_c} = -nRT_1 \ln \frac{V_c}{V_d}$$

Langs adiabatene:

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

Divisjon av den første med den andre gir

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

$$\Rightarrow Q_1 = -\frac{T_1}{T_2} nRT_2 \ln \frac{V_b}{V_a} = -\frac{T_1}{T_2} \cdot Q_2$$

$$\Rightarrow Q_1/Q_2 = -T_1/T_2 \Rightarrow \underline{\eta_c = 1 - T_1/T_2}$$

Vi noterer oss at for Carnotprosessen er

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

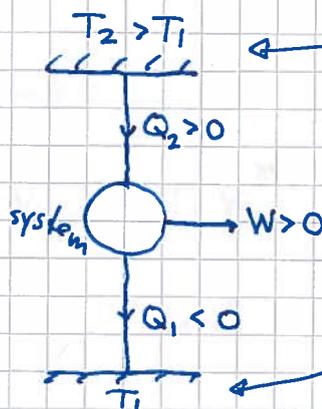
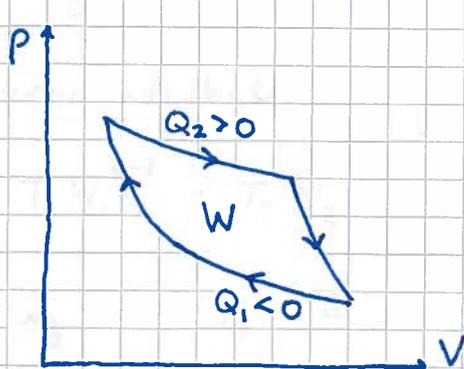
Vi skal snart se at dette gjelder generelt for alle reversible kretsprosesser.

Varmekraft- og kjølemaskiner

124

[YF 20.2+3+4+6 ; LHL 16.3+4]

Varmekraftmaskin:



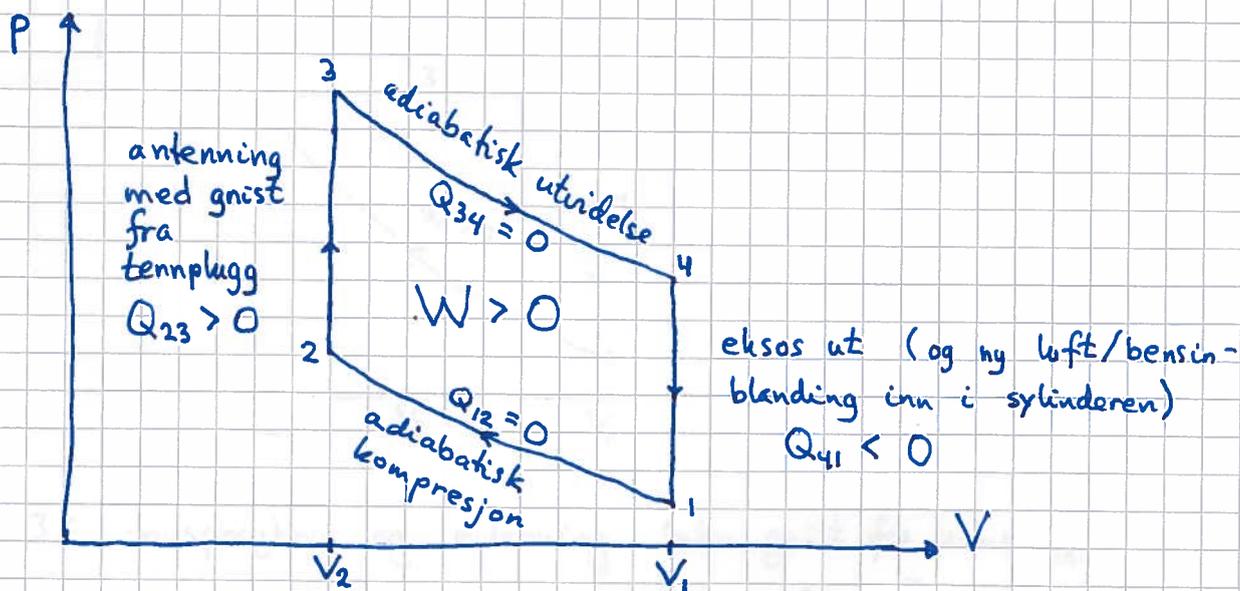
Varmereservoar:
Konstant T , selv om varme avgis eller mottas.
Stor varmekapasitet.

Kostnad: Varmer Q_2 tilført fra reservoæret med høy temp. T_2

Nytte: Netto utført arbeid W

Virkningsgrad: $\eta = W/Q_2$; $\eta < \eta_c = 1 - T_1/T_2 < 1$

Eks: Bensinmotor og idealisert Otto-syklus



Tilført varme Q_{23} , fra kjemisk energi i bensinen.

$$\text{Netto arbeid } W = W_{34} + W_{12} = W_{34} - |W_{12}|$$

$$\Delta U = 0 \text{ og 1. lov } \Rightarrow W = Q_{23} + Q_{41} = Q_{23} - |Q_{41}|$$

$$Q_{23} = C_v (T_3 - T_2) ; \quad Q_{41} = C_v (T_1 - T_4)$$

⇒ Virkningsgraden blir

$$\eta_0 = \frac{W}{Q_{23}} = 1 + \frac{Q_{41}}{Q_{23}} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_4 (1 - T_1/T_4)}{T_3 (1 - T_2/T_3)}$$

For adiabatene $1 \rightarrow 2$ og $3 \rightarrow 4$:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} ; \quad T_4 V_1^{\gamma-1} = T_3 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T_1}{T_4} = \frac{T_2}{T_3}$$

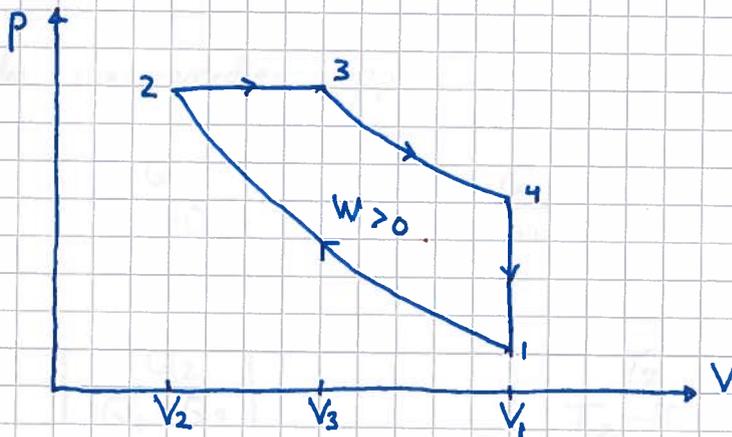
$$\text{og } T_4/T_3 = (V_2/V_1)^{\gamma-1} ; \quad \text{med } \gamma \approx 1.4 \text{ (da det er mest luft)}$$

$$\Rightarrow \eta_0 = 1 - \frac{T_4}{T_3} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = 1 - \mathcal{r}^{1-\gamma}$$

$$\mathcal{r} = V_1/V_2 = \text{kompresjonsforholdet} \quad (\mathcal{r} > 1)$$

$$T_4 > T_1 = T_{\min}, \quad T_3 = T_{\max} \Rightarrow \eta_0 < 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} \quad (= \eta_c)$$

Vi kan sammenligne med en idealisert dieselsyklus:



$2 \rightarrow 3$: innsprøyting og antenning (uten gnist fra tennplugg)

$$\eta_D = W/Q_{23} = \dots = 1 - (V_2/V_1)^{\gamma-1} \cdot \frac{(V_3/V_2)^{\gamma} - 1}{\gamma(V_3/V_2 - 1)}$$

For likt kompresjonsforhold V_2/V_1 er $\eta_0 > \eta_D$, men i praksis er $\eta_D > \eta_0$ fordi en dieselmotor typisk opererer ved høyere V_1/V_2 enn en bensinmotor.