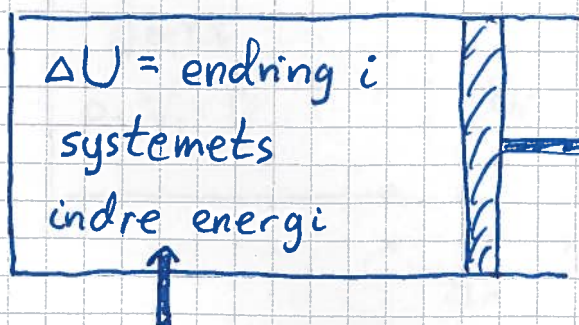


Termodynamikkens 1. lov [YF 19,20 ; LHL 15,13]

(133)

Uttrykker rett og slett energibevarelse.



$\Delta W =$ arbeid utført av systemet på omgivelsene

$\Delta Q =$ varme tilført systemet

$$\Rightarrow \boxed{\Delta Q = \Delta U + \Delta W}$$

Er $dQ = dU + dW$. Men merk at Q og W er prosessvariable mens U er en tilstandsfunksjon, slik at dQ og dW ikke er totale differensialer, mens dU er et totalt differensial.

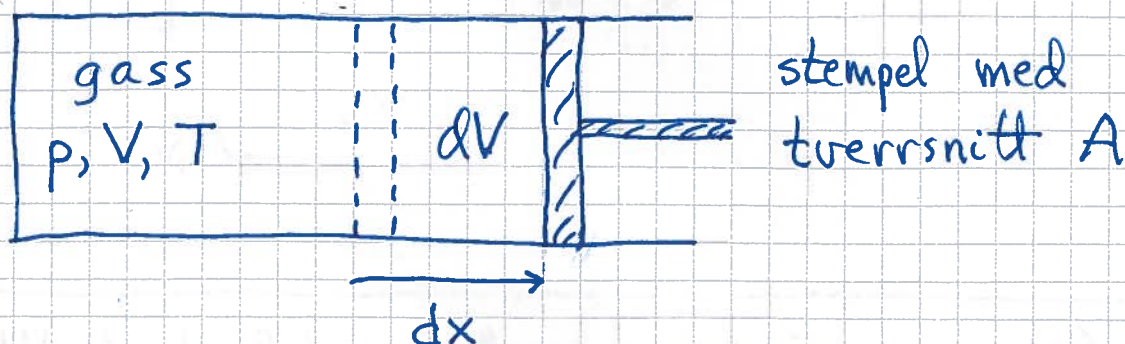
Eks: Hvis $U = U(T, V)$, har vi

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

(mens f.eks. $\partial Q / \partial T$, $\partial W / \partial V$ osv ikke "eksisterer" !)

Arbeid [YF 19.2; LHL 13.5]

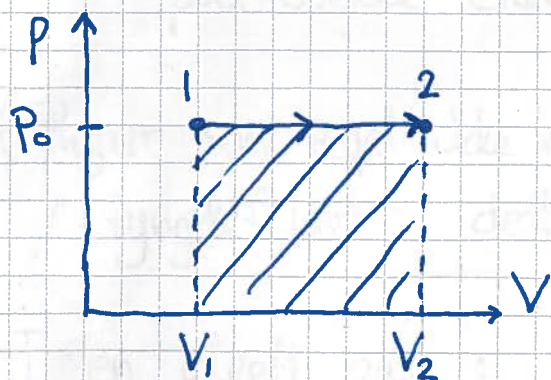
Ser på gass som utvider seg mot et ytre trykk p :



Arbeid utført av gassen på omgivelsene:

$$\underline{dW = F \cdot dx = p \cdot A \cdot dV / A = p \cdot dV}$$

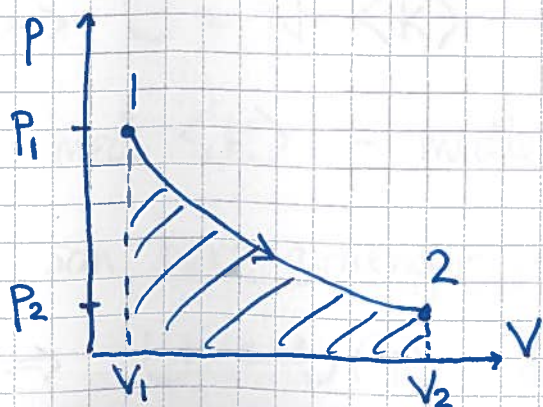
Eks 1: Isobar prosess



$$W = \int_1^2 dW = p_0 \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$= \underline{\underline{p_0 (V_2 - V_1)}}$$

Eks 2: Isoterm prosess

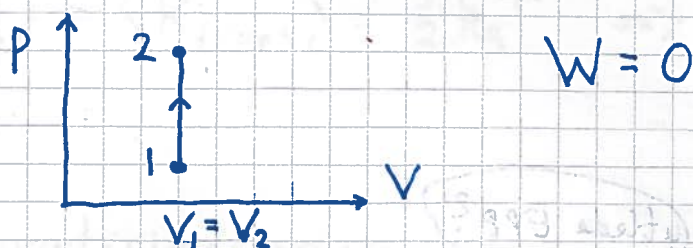


$$p(V) = Nk_B T / V$$

$$\Rightarrow W = Nk_B T \int_{V_1}^{V_2} dV / V$$

$$= \underline{\underline{Nk_B T \ln (V_2 / V_1)}}$$

Eks 3: Isokor prosess



$\Rightarrow$ Utført arbeid $W = \text{Arealet under kurven } p(V)$

Indre energi [YF 19.4, 19.6 ; LHL 13.6]

U = summen av alle partiklenes kinetiske og potensielle energi

(Regner som regel ikke med systemets pot. energi Mgh i tyngdefeltet; dette er en "ytre" energi)

I en ideell gass: Ingen vekselvirkning mellom molekylene, og dermed ingen pot. energi

$$\Rightarrow U = N \cdot \langle K \rangle$$

med $\langle K \rangle$ = midlere kinetisk energi pr molekyl,
som bare avhenger av temp. T

$$\Rightarrow U = U(T) \text{ for ideell gass } (\partial U / \partial V = 0)$$

Atomære gasser (edelgassene He, Ne, Ar, Xe, Kr): (136)

$$\langle K \rangle = \langle K_{\text{trans}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow \underline{U = \frac{3}{2} N k_B T}$$

Ekvipartisjonsprinsippet:

Hver frihetsgrad (uavhengig variabel) som bidrar kvadratisk i energifunksjonen, bidrar med $\frac{1}{2} k_B T$ til midlere energi pr. partikkel.

Begrunnelse: Resultatet s. 113 for $g(u_x)$ gjelder mer generelt, dvs hvis et bidrag til energien er på formen $E(s) = As^2$, er sannsynligheten for at denne variabelen har verdi mellom s og $s+ds$

$$g(s) ds = C \cdot \exp(-As^2/k_B T) ds,$$

med C slik at sanns. er normert,

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} g(s) ds.$$

Da følger det direkte at $C = \sqrt{A/\pi k_B T}$ og

$$\langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} E(s) g(s) ds = \frac{1}{2} k_B T$$

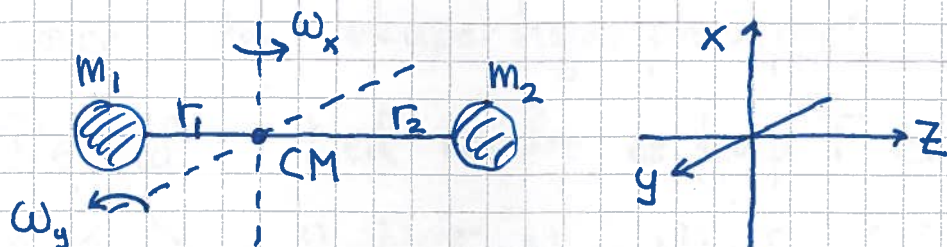
Gjelder i klassisk fysikk, men ikke uten videre når krantemekanikk er påkrevd.

Toatomige gasser [YF 18.4; LHL 14.2]

(137)

$$U = \text{~~kinetisk~~} \langle K_{\text{trans}} \rangle + \langle K_{\text{rot}} \rangle + \langle K_{\text{vib}} \rangle + \langle U_{\text{vib}}^{\text{pot}} \rangle$$

$$\langle K_{\text{trans}} \rangle = N \cdot \frac{1}{2} m \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad \left(= \frac{1}{2} k_B T \right)$$



$$I_x = I_y = I_0 = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 ; \quad I_z \approx 0$$

$$\langle K_{\text{rot}} \rangle = N \cdot \frac{1}{2} I_0 \langle \omega_x^2 + \omega_y^2 \rangle = N \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T = N k_B T$$

Kvantemekanikk (QM) forteller oss at K_{rot} er kvantisert, fordi dreieimpulsen er kvantisert:

$$L^2 = |\vec{L}|^2 = l(l+1) \hbar^2$$

$$l = 0, 1, 2, \dots ; \quad \hbar = h/2\pi = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Js} = \text{Plancks konstant}$$

$$K_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I_0 \omega^2 ; \quad \vec{L} = I_0 \vec{\omega} ; \quad \omega^2 = L^2 / I_0^2$$

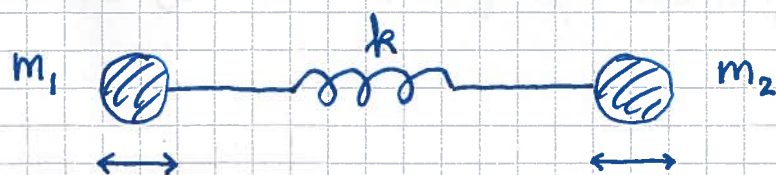
$$\Rightarrow K_{\text{rot}}^{(l)} = \frac{L^2}{2 I_0} = \frac{l(l+1) \hbar^2}{2 I_0} = 0, \frac{\hbar^2}{I_0}, \frac{3\hbar^2}{I_0}, \dots$$

Ved romtemperatur er $k_B T \approx 25 \text{ meV}$, som typisk er mye større enn $\hbar^2 / I_0$. (Med unntak av H_2 , der $\hbar^2 / I_0 \approx 15 \text{ meV}$.)

Når $k_B T$ er stor i forhold til avstanden mellom kvantiserte energinivåer, "viskes" kvantemekaniske effekter ut, og systemet "adlyder" fysikkens klassiske lover, her ekvipartisjonsprinsippet.

Dermed: Med mindre ~~er~~ temp. T er svært lav, er $\langle K_{\text{rot}} \rangle = 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T \cdot N = N k_B T$ for toatomige (og generelt lineære) molekyler.

Hva så med vibrasjonsenergien?



≈ Harmonisk oscillator!

Klassisk forventes, siden $K_{\text{vib}} = \frac{1}{2} m \dot{x}^2$ og $U_{\text{vib}}^{\text{pot}} = \frac{1}{2} k x^2$, dvs to kvadratiske ledd i energifunksjonen,

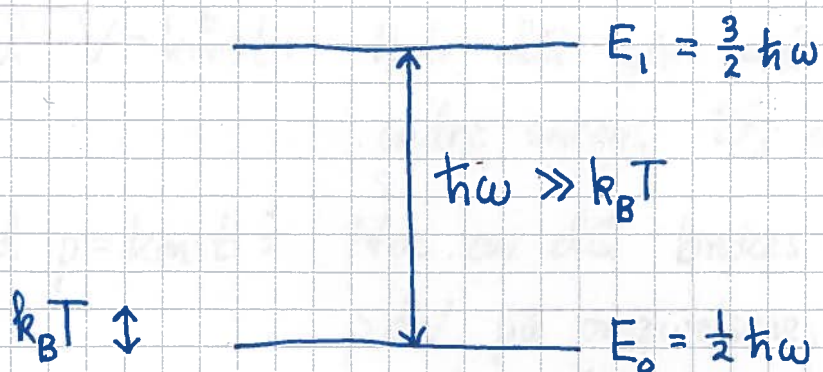
$$\langle K_{\text{vib}} \rangle + \langle U_{\text{vib}}^{\text{pot}} \rangle = 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T = k_B T$$

pr molekyl, i alt $N k_B T$ for N molekyler.

Men: QM gir kvantisert vibrasjonsenergi

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega \quad ; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

med avstand $\Delta E = \hbar \omega$ mellom energinivåene, og $\hbar \omega$ er typisk stor sammenlignet med $k_B T$ ved 300 K!



Termisk energi tilgjengelig i systemet er for liten til å eksitere molekyler til vibrasjonstilstander med høyere energi enn grunntilstandens energi E_0 . En økning i T hjelper lite! Vibrasjonsenergien i gassen er (praktisk talt) $N \cdot E_0$, uavhengig av T .

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

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

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

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

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

Med $V = \text{konst}$: Hele dQ går med til å øke indre energi U , og dermed til å øke T

Med $p = \text{konst}$: Noe av dQ brukes til å gjøre arbeidet $p dV$ på omgivelsene, gir mindre dU og mindre dT enn når $V = \text{konst}$.

$\Rightarrow C_p > C_v$, som utledet ovenfor (s 139).

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

Toatomig gass: $U = \frac{5}{2} nRT + NE_0 \Rightarrow C_v = \frac{5}{2} nR, C_p = \frac{7}{2} nR$

Målte verdier:

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

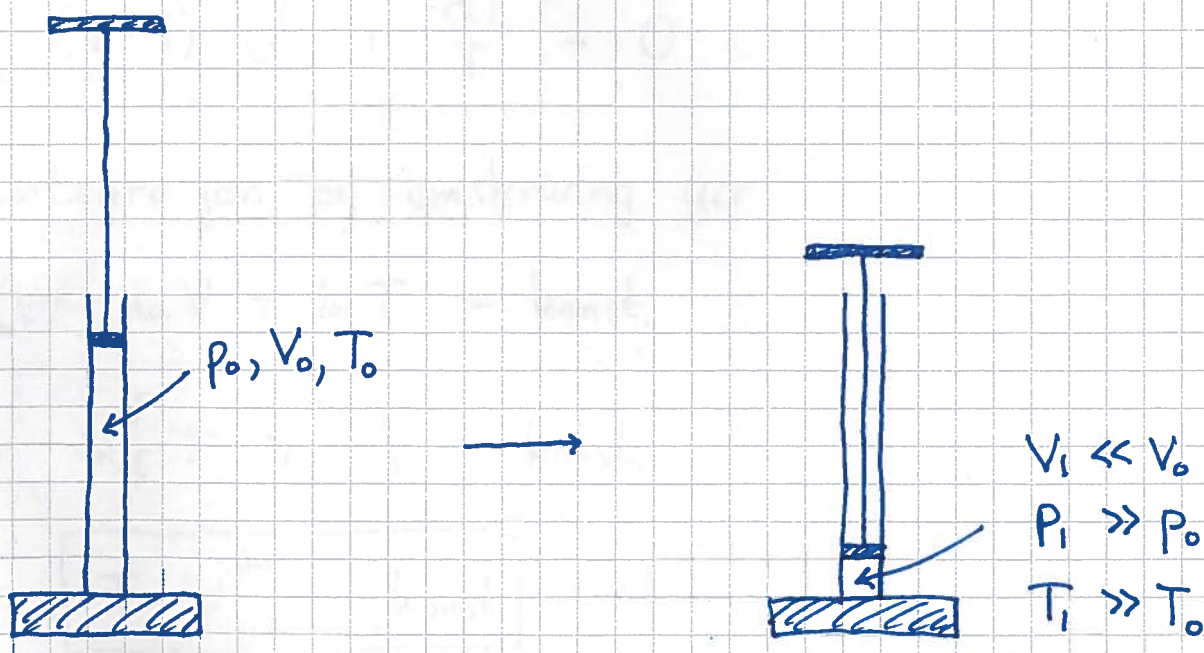
Adiabatiske prosesser [YF 19.8; LHL 15.3] (141)

= prosesser uten tilførsel eller avgivelse av varme;

$$\Delta Q = 0 \Rightarrow \Delta U = -\Delta W$$

Varmeoverføring tar typisk endel tid, så alle tilstrekkelig raske prosesser er tilnærmet adiabatiske.

Eks: Rask kompresjon av luft, i sykkelpumpe eller et rør.



Vi gjør arbeid på lufta i røret, $\Delta W < 0$

$$\Rightarrow \Delta U = -\Delta W > 0 \Rightarrow \Delta T > 0$$

La oss anta ideell gass :

(142)

$$pV = nRT \quad ; \quad nR = C_p - C_v \quad ; \quad C_v = \frac{dU}{dT}$$

$$dQ = 0 \Rightarrow dW = -dU \Rightarrow p dV = -C_v dT$$

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

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

$$\text{Adiabatkonstanten : } \gamma = C_p / C_v > 1$$

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

Integrasjon og omskriving gir

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

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

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

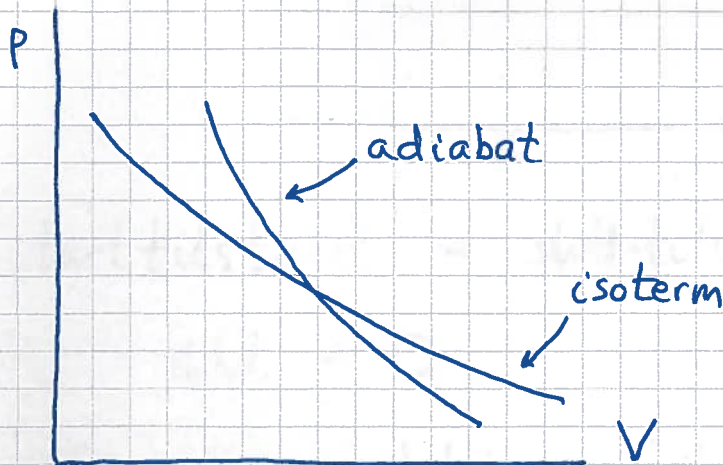
$$\text{Eliminasjon av } T = pV/nR \Rightarrow \boxed{p \cdot V^{\gamma} = \text{konst}}$$

$$\text{Eliminasjon av } V = nRT/p \Rightarrow \boxed{p \cdot T^{-\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \text{konst}}$$

Adiabat : $p(V) \sim V^{-\gamma}$ [$\sim$: prop. med]

Isoterm : $p(V) \sim V^{-1}$

$\gamma > 1 \Rightarrow$ adiabater brattere enn isotermer
i pV -diagram:



Atomær gass : $\gamma = \frac{5/2}{3/2} = \frac{5}{3}$

Toatomig -" -: $\gamma = \frac{7/2}{5/2} = \frac{7}{5}$ (ved normale temp.)

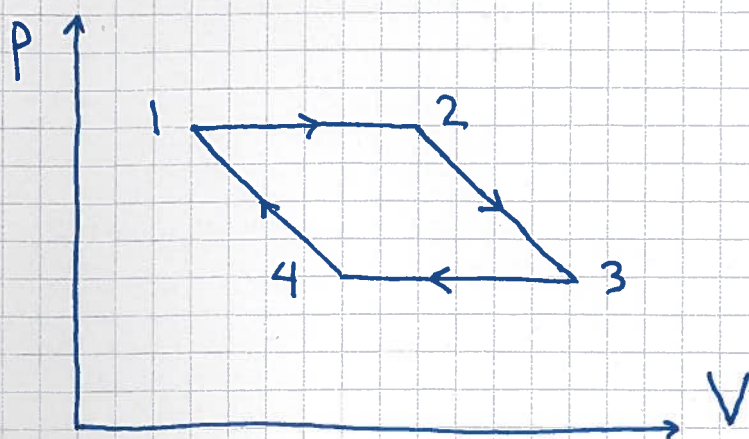
(Generelt : $\gamma = (f+2)/f$ med f = antall
kvadratiske frihetsgrader, ved aktuell temperatur)

Luft : Stort sett toatomige molekyler

$$\Rightarrow \gamma = 1.4$$

Kretsprosesser [YF 19.4; LHL 15.1]

(144)



Med starttilstand = slutt-tilstand er

$$\Delta U = 0$$

fordi U er en tilstandsfunksjon.

1. lov gir da

$$\Delta Q = \Delta W \quad \text{for hver hele syklus}$$

dvs

$$\underline{\text{netto}} \text{ tilført varme} = \underline{\text{netto}} \text{ utført arbeid}$$

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

$$= \text{arealet under kurven } 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$$

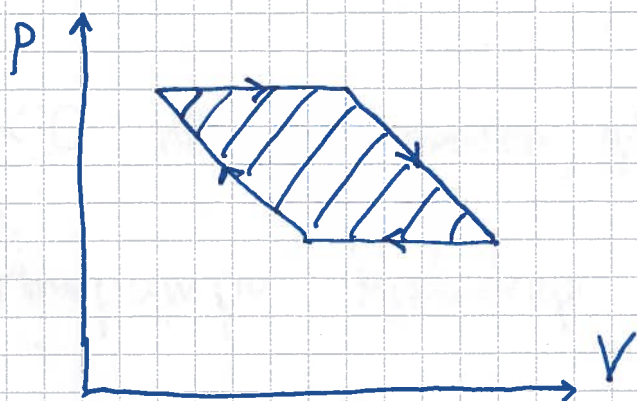
W_{341} = arbeid utført på systemet ved kompresjonen $3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$

$$= \underline{\text{minus}} \text{ arealet under kurven } 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$$

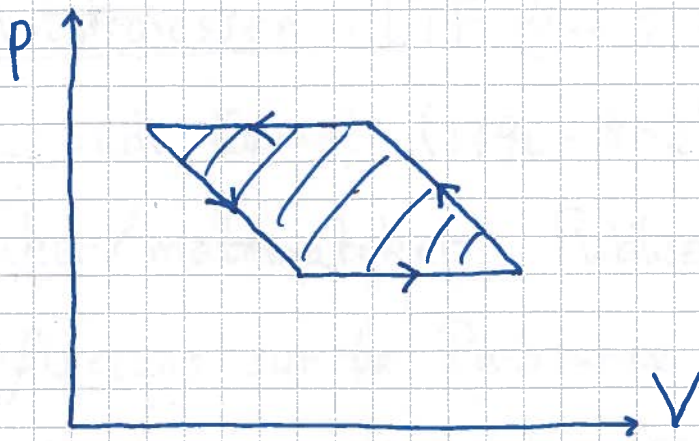
Netto arbeid utført av systemet pr syklus:

$$\Delta W = W_{123} + W_{341} = W_{123} - |W_{341}|$$

= areal omsluttet av kurven $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$



- $\Delta W > 0$ når kretsprosessen går med klokke
- Varmekraftmaskin
- Tilfører systemet netto varme
- Systemet gjør positivt netto arbeid på omgivelsene
- Eks: Bensinmotor, dieselmotor



- $\Delta W < 0$ når kretsprosessen går mot klokke
- Varmepumpe, kjøleskap
- Gjør netto arbeid på systemet
- Overfører netto varme fra område med lav temperatur til område med høy temperatur

Carnotprosessen [YF 20.6 ; LHL 15.4]

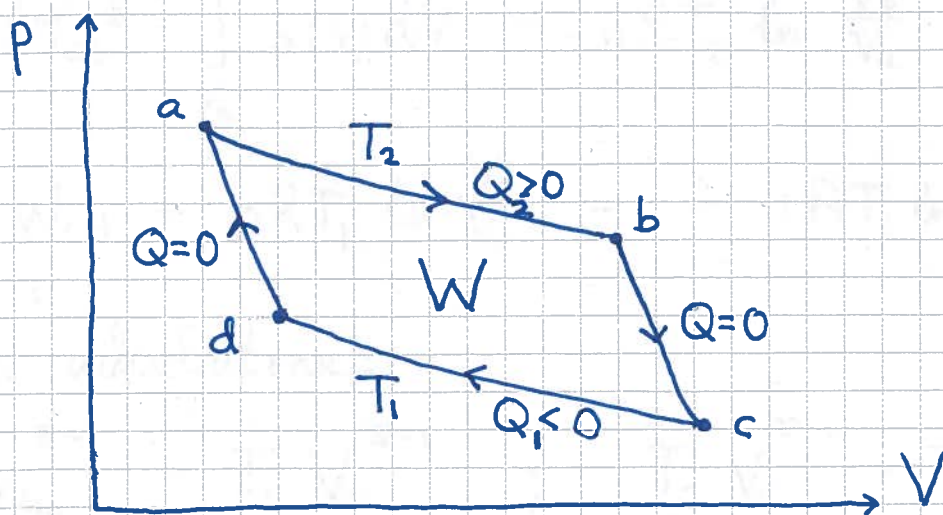
147

- N.L. Sadi Carnot (1796-1832), fransk ingeniør / fysiker / matematiker. Publiserte i 1824

"Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu"
("Reflections on the Motive Power of Fire").

Starten på termodynamikk som vitenskap.

- Kretsprosess bestående av to isotermer og to adiabater.
- Idealisert reversibel prosess der varme utveksles mellom system og omgivelser med "ørsmå" temperaturforskjeller, $\Delta T \approx 0$.
- Vi skal anta at systemet ("arbeidssubstansen") er en ideell gass :
$$pV = nRT$$
$$U = U(T)$$
$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{konstant i adiabatene} \quad (\gamma = C_p / C_v)$$



Virkningsgrad i en kretsprosess:

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

For varmekraftmaskin (som her; med klokke; $W > 0$):

$$\left. \begin{array}{l} \text{nytte} = \text{netto utført arbeid} = W \\ \text{kostnad} = \text{tilført varme} = Q_2 \end{array} \right\} \Rightarrow \eta = \frac{W}{Q_2}$$

For hver syklus: $\Delta U = 0$ (U er tilstandsfunksjon)

$$\Rightarrow W = Q_2 + Q_1 \quad (\text{1. lov; energibevarelse})$$

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

Siden $U = U(T)$, er $\Delta U_{ab} = 0$ og $\Delta U_{cd} = 0$

$$\Rightarrow Q_2 = W_{ab} \quad \text{og} \quad Q_1 = W_{cd}$$

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

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

Langs adiabatene:

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

Dividerer disse to lign. med hverandre:

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

Dermed:

$$Q_1 = -nRT_1 \ln \frac{V_b}{V_a} = -\frac{T_1}{T_2} Q_2$$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2}$$

$$\Rightarrow \boxed{\eta_c = 1 - \frac{T_1}{T_2}}$$

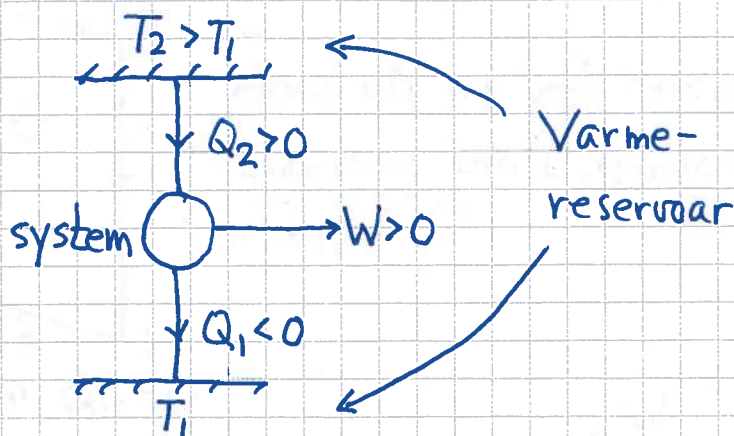
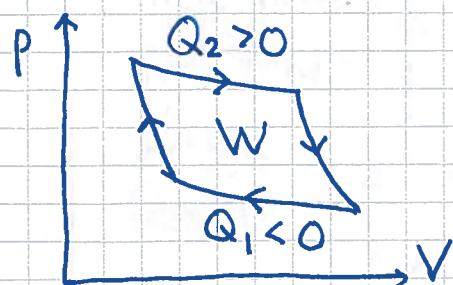
Carnotprosessens
virkningsgrad

Dette er maksimal teoretisk virkningsgrad
for reversible kretsprosesser. Alle reelle
varmekraftmaskiner har $\eta < \eta_c$.

Varmekraft- og kjølemaskiner

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

Varmekraftmaskin:



Varmereservoar: $\Delta T = 0$, selv om varme avgis eller mottas, $\Delta Q \neq 0$; dvs $C \rightarrow \infty$.

Kostnad: Varme Q_2 tilført ved høy temp. T_2
(evt flere høye temperaturer)

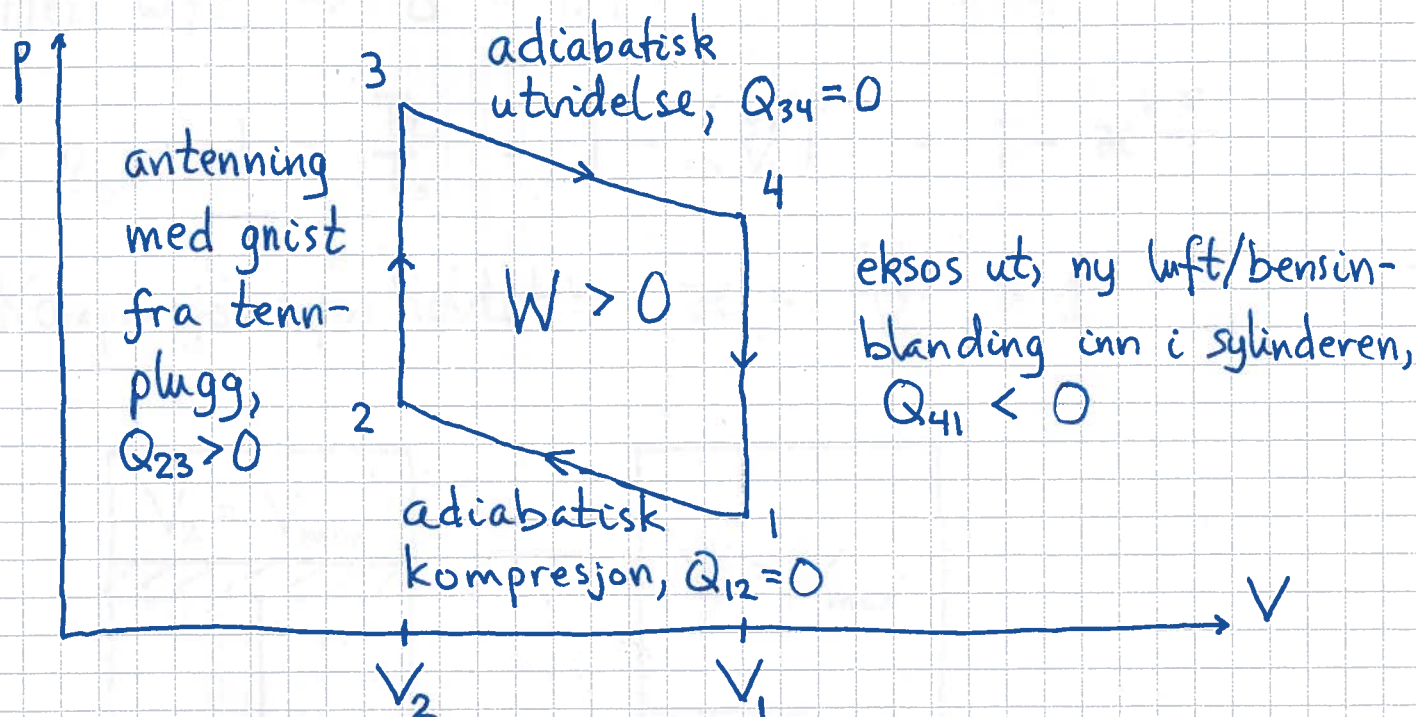
Nytte: Netto utført arbeid W

Virkningsgrad: $\eta = \frac{W}{Q_2}$; $\eta < \eta_c = 1 - \frac{T_1}{T_2} < 1$

"Spillvarme" Q_1 avgis ved lavere temp. T_1
(evt flere lavere temperaturer)

Eks 1: Bensinmotor og idealisert Otto-syklus

(15)



Q_{23} = tilført varme, fra kjemisk energi i bensinen

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

$\Delta U = 0$ og 1. lov gir:

$$W = Q_{23} + Q_{41} = Q_{23} - |Q_{41}|$$

med

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

Virkningsgrad:

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

Adiabater $1 \rightarrow 2$ og $3 \rightarrow 4$:

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

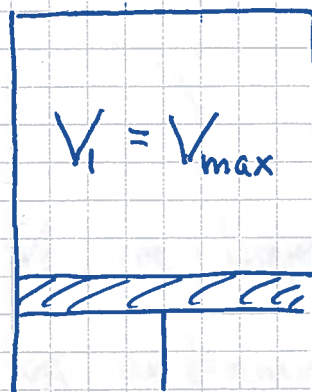
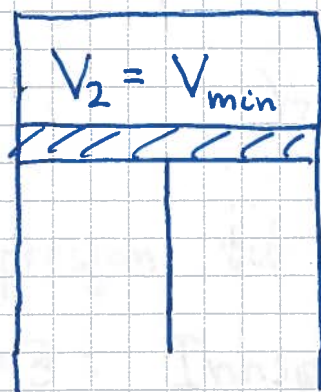
$$\text{Dessuten: } T_4/T_3 = (V_2/V_1)^{\gamma-1}$$

(152)

$$\text{Mest luft } \Rightarrow \gamma \approx 1.4$$

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

$$\text{Kompresjonsforholdet: } \gamma e = \frac{V_1}{V_2} > 1$$



$$T_4 > T_1 = T_{\min}, \quad T_3 = T_{\max}$$

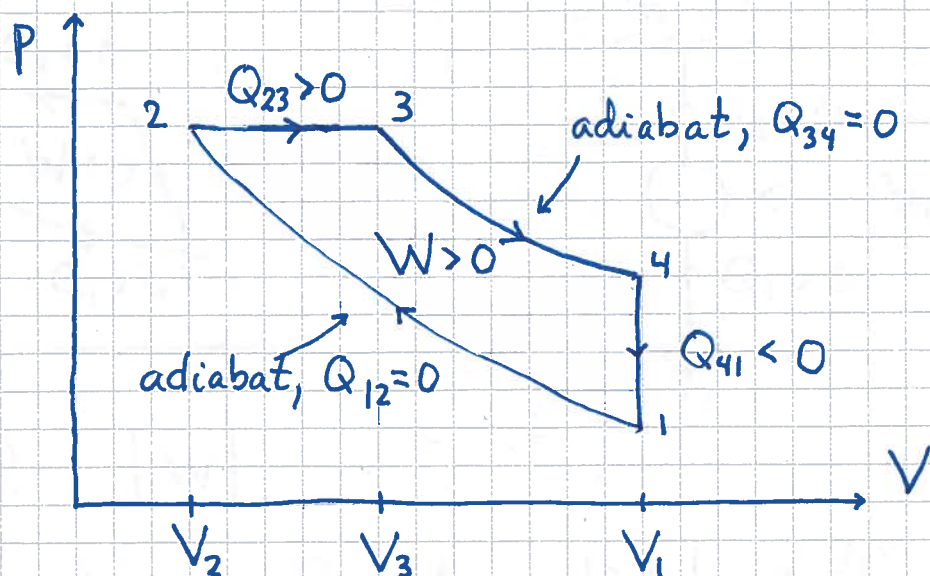
$$\Rightarrow \eta_0 < 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}, \quad \text{som ville ha v\ae rt}$$

virkn.grad for Carnotmaskin, der all varme mottas ved $T_{\max}$ og all varme avgis ved $T_{\min}$.

Her mottas varme ved temp. mellom T_2 og T_3 , mens varme avgis mellom T_4 og T_1 . Trenger da (uendelig!) mange varmereservoar for \aa ha reversibel prosess.

Eks 2: Idealisert dieselsyklus

153



Kompresjon til mindre V_2 og høyere temp. T_2 .

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

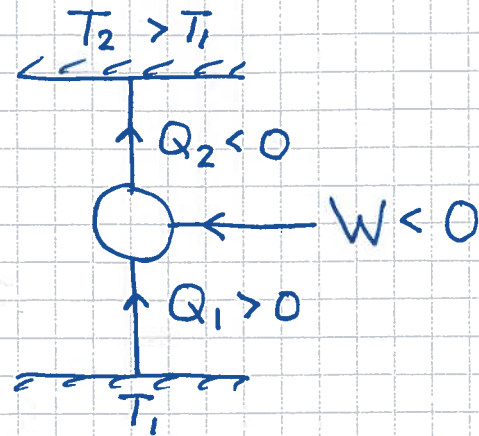
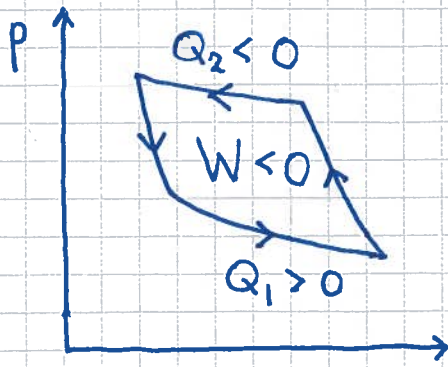
$$\eta_D = \frac{W}{Q_{23}} = 1 + \frac{Q_{41}}{Q_{23}} ; \quad Q_{23} = C_p (T_3 - T_2)$$

$$\Rightarrow \eta_D = \dots = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \cdot \frac{(V_3/V_2)^{\gamma} - 1}{\gamma (V_3/V_2 - 1)}$$

Med likt kompresjonsforhold V_1/V_2 er $\eta_o > \eta_D$.

I praksis opererer dieselmotoren ved høyere V_1/V_2 , som typisk gir $\eta_D > \eta_o$.

Kjøleskap / varmepumpe:

Kostnad: $|W|$

Nytte: Varmer Q_1 ut av kjøleskapet/fryseboksen, eller varmer $|Q_2|$ inn i stua (varmepumpe)

System: Sirkulerende kjølemedium som vekselvis fordampes og kondenserer i kretsprosessen

Effektfaktor / virkn.grad / COP (coefficient of performance):

Kjøleskap: $\epsilon_K = \left| \frac{Q_1}{W} \right|$

Varmepumpe: $\epsilon_V = \left| \frac{Q_2}{W} \right|$

Teoretiske max-verdier oppnås med reversibel Carnotprosess:

$$\epsilon_K^c = \left| \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} \right| = \left| 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \right|^{-1} = \left| 1 - \frac{T_2}{T_1} \right|^{-1} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} > 0$$

$$\epsilon_V^c = \left| \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} \right| = \frac{T_2}{T_2 - T_1} > 1$$