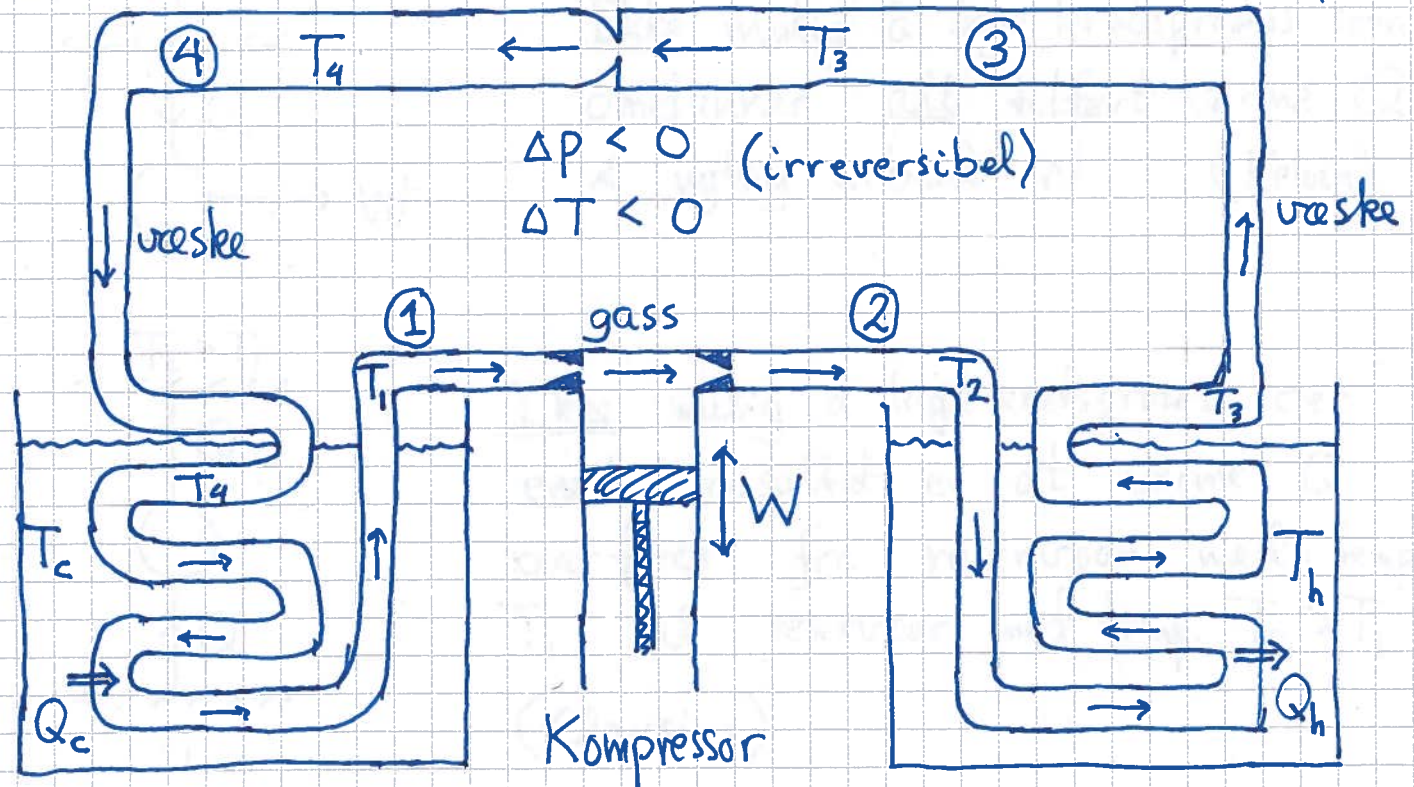


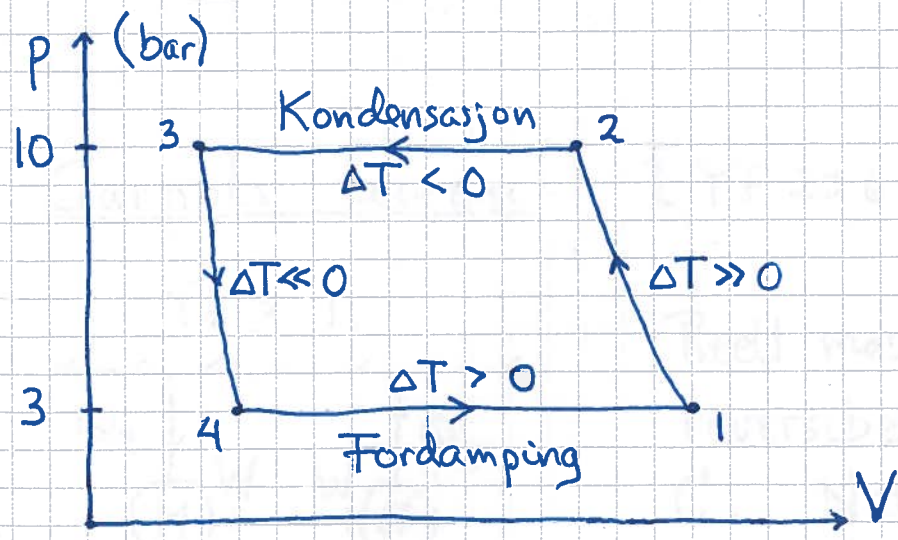
Demo :
 Lavt trykk (3 bar) Reduksjonsventil Høyt trykk (10 bar)



Fordamping (koking)
 $Q_c > 0$

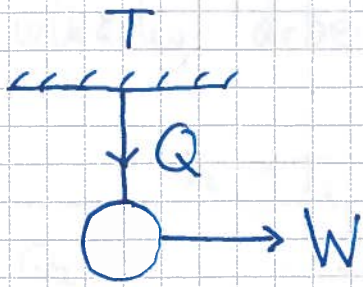
Kompressor
 $\Delta P > 0$
 $\Delta T > 0$
 (adiabatisk)

Kondensasjon
 $Q_h < 0$

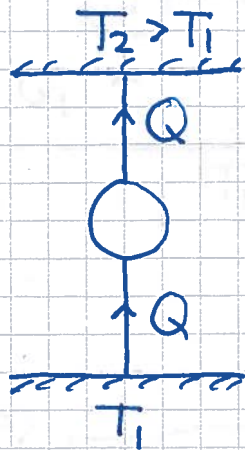


Kjølemedier : R134a C2H2F4 (1,1,1,2)-tetrafluoretan
 R600a C4H10 isobutan
 R744 CO2

Termodynamikkens 2. lov [YF 20 ; LHL 16,17] (156)



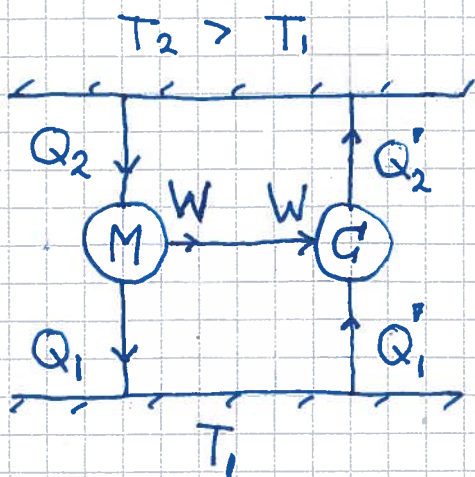
Ikke mulig å lage kretsprosess som omdanner all tilført varme Q i nyttig arbeid W (Kelvin)



Ikke mulig å lage kretsprosess der eneste resultat er at varme Q overføres fra reservoar med temp. T_1 til reservoar med temp. $T_2 > T_1$ (Clausius)

Dette er ekvivalente formuleringer av 2. lov, og basert på erfaring.

Carnots teorem [YF 20.6 ; LHL 16.2]

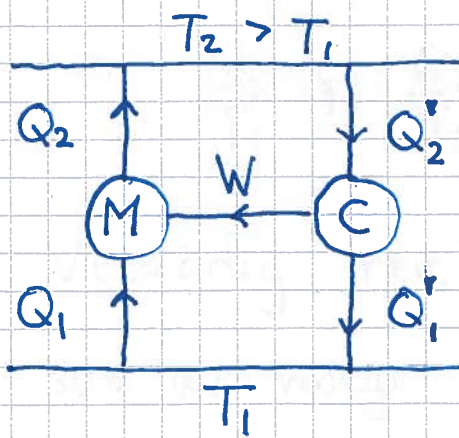


Reell maskin M driver reversibel Carnot-kjølemaskin C . Nettoeffekt: Kun overføring av varme mellom varme-reservoar 1 og 2.

Clausius: Da er $|Q_2| \geq |Q_2'|$.

$$\Rightarrow \eta_M = \left| \frac{W}{Q_2} \right| \leq \left| \frac{W}{Q_2'} \right| = \eta_C \Rightarrow \text{Reversibel Carnotmaskin er optimal!}$$

Anta at både M og C er reversible, med hhv
vilkårlig arbeidssubstans og ideell gass:



Nå sier 2. lov (Clausius):

$$|Q'_2| \geq |Q_2|$$

$$\Rightarrow \eta_c \leq \eta_M$$

$$\text{og } \eta_M \leq \eta_c \quad (\text{s. 156})$$

$\Rightarrow$

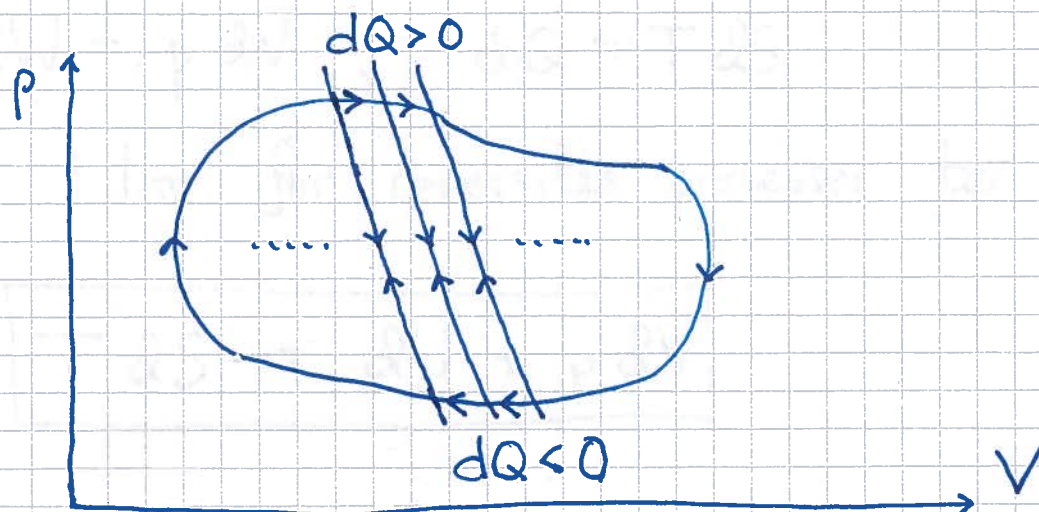
Alle reversible Carnot-maskiner har optimal
virkningsgrad $\eta_c = 1 - T_1/T_2$,
uavhengig av ~~en~~ arbeidssubstans

Entropi [YF 20.7 ; LHL 17.1]

For rev. Carnotprosess: $\frac{Q_1}{Q_2} = - \frac{T_1}{T_2}$

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

Vilkårlig rev. kretsprosess kan betraktes som sum av mange små Carnotprosesser:



Alle indre adiabater kjøres opp og ned og gir intet bidrag

$$\Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{for den vilkårlige "ytre" kretsprosessen}$$

$\Rightarrow dQ/T$ er da endringen i en tilstandsfunksjon, som vi kaller entropien S

$$dS = \frac{dQ}{T} ; \oint dS = 0 ; [S] = J/K$$

Den termodynamiske identitet:

"Prosess-leddene" dQ og dW kan nå begge uttrykkes med tilstandsvariable,

$$dW = p dV , \quad dQ = T dS$$

slik at 1. lov for reversible prosesser tar formen

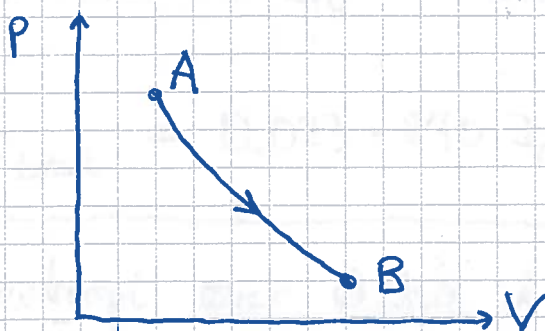
$$T dS = dU + p dV$$

Isentropisk prosess

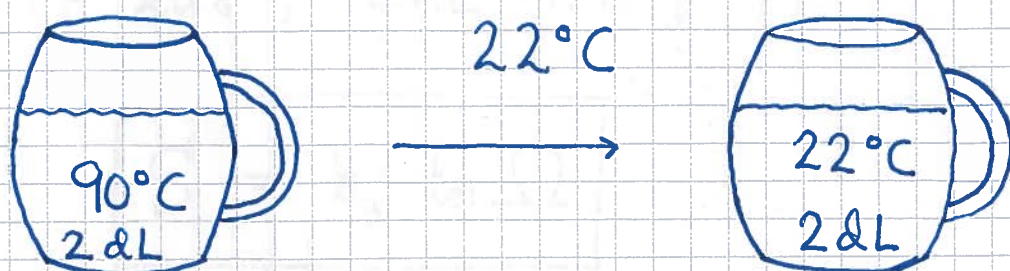
= reversibel adiabatisk prosess

Da er $dQ = 0$ (adiabat) og $dS = dQ/T$ (rev.),

$$\text{dvs } \Delta S = S_B - S_A = \int_A^B dQ/T = 0$$



Eks 1: Kald kaffe



Aukjølingen er spontan og irreversibel, men ΔS for kaffen kan beregnes ved å se på reversibel prosess.

$$V = \text{konst.} \Rightarrow dW = 0 \Rightarrow dQ = dU = C_V dT$$

$$\Rightarrow dS = C_V dT/T$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{kaffe}} = C_V \int_{363}^{295} \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{295}{363} = -C_V \ln \frac{363}{295}$$

$$\Delta S_{\text{luft}} = \Delta Q / T_{\text{luft}} = C_V \frac{\Delta T}{T_{\text{luft}}} = C_V \cdot \frac{68}{295}$$

$$(\Delta Q = \Delta Q_{\text{luft}} = -\Delta Q_{\text{kaffe}} = -C_V \cdot \Delta T_{\text{kaffe}})$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{luft}} + \Delta S_{\text{kaffe}} = C_V \left(\frac{68}{295} - \ln \frac{363}{295} \right) > 0$$

$$\text{Kaffe} \approx \text{Vann} \Rightarrow C_V \approx 4.2 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \cdot 200\text{g} = 840 \text{ J/K}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{total}} = 0.023 \cdot 840 \text{ J/K} = \underline{\underline{19.4 \text{ J/K}}}$$

Total entropi øker alltid i spontane prosesser!

Boltzmann og mikroskopisk tolkning av entropi

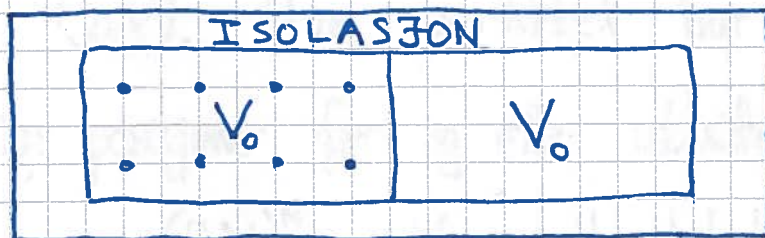
[YF 20.8 ; LHL 17.11]

$$S = k_B \ln \Omega$$

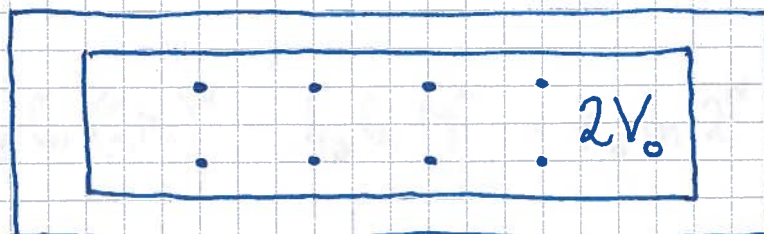
Ω = antall ulike mikrotilstander som alle er konsistente med den gitte makrotilstand

Et "klassisk" eksempel illustrerer at $dS = dQ/T$ (termodynamikk) og $S = k_B \ln \Omega$ (statistisk mekanikk) er to sider av samme sak.

Eks: Irreversibel utvidelse av ideell gass i varmeisolerert system



↓ Vegg fjernes



Med termodynamikk:

$\Delta Q = 0$ (isolert!), men $\Delta S \neq \Delta Q/T$, da prosessen er irreversibel. Beregner ΔS for "tenkt" reversibel prosess. Gassen gjør ikke arbeid, dvs $\Delta W = 0$ (selv om $\Delta V > 0$). 1. lov gir da $\Delta U = 0$, og dermed $\Delta T = 0$ (ideell gass, $U = U(T)$).

$\Rightarrow$ Vi beregner ΔS for isoterm reversibel utvidelse:

$$T dS = dU + p dV \quad \underline{dU=0} \quad p dV = \frac{Nk_B T}{V} dV$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int dS = Nk_B \int_{V_0}^{2V_0} \frac{dV}{V} = Nk_B \ln \frac{2V_0}{V_0} = \underline{\underline{Nk_B \ln 2}}$$

Med statistisk mekanikk og Boltzmann:

$V_0 = M \cdot \Delta V$, dvs stort antall (M) bittesmå delvolum (ΔV). Hver partikkel har da hhv M og $2M$ mulige posisjoner før og etter utvidelsen. Dermed hhv M^N og $(2M)^N$ ulike mikrotilstander før og etter utvidelsen.

$$\Rightarrow \Delta S = k_B \ln (2M)^N - k_B \ln M^N = k_B \ln 2^N = \underline{\underline{Nk_B \ln 2}}$$

Faselikevekt, Clapeyrons ligning, damptrykk-kurven(e) og relativ luftfuktighet [LHL 17.10]

Likvekt mellom to faser 1 og 2 av et stoff betyr at molekyler kan gå fra fase 1 til fase 2 (og omvendt) uten at trykk eller temperatur endres, dvs

$$dp = 0 \quad \text{og} \quad dT = 0$$

Hva slags "energifunksjon" endres ikke ved f.eks. smelting av litt is til vann eller fordampning av litt vann til vanndamp?

Begge prosesser krever tilførsel av varme (Latent varme), bindinger brytes, og indre energi U økes.

Men størrelsen $G = U + pV - TS$ endres ikke:

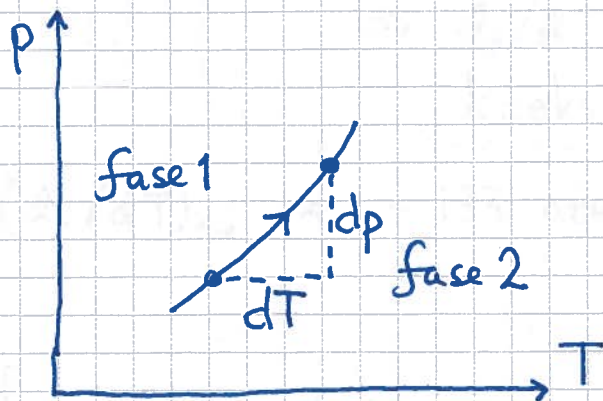
$$dG = \underbrace{dU + p dV - T dS}_{=0} + V dp - S dT$$

$$= V dp - S dT$$

$$= 0 \quad \text{hvis} \quad dp = 0 \quad \text{og} \quad dT = 0$$

G er Gibbs fri energi

Langs en koeksistenslinje må da G endre seg like mye for de to fasene :



$$dG_1 = dG_2$$

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

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

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{S_1 - S_2}{V_1 - V_2} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L}{T \Delta V}} \quad \text{Clapeyrons ligning}$$

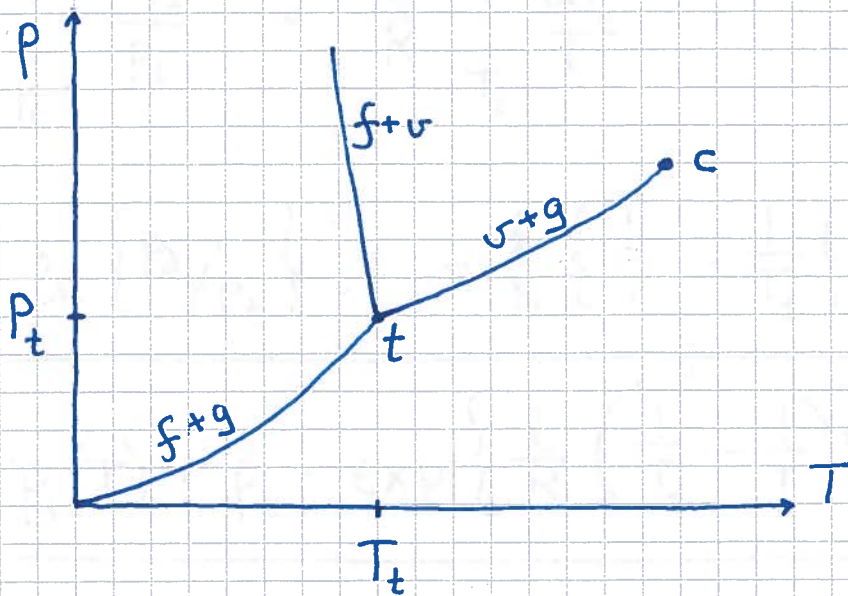
Dvs, stigningstallet dp/dT til koeksistenslinjene er bestemt av faseovergangens latente varme L , temp. T , og volumendringen ΔV .

Når is smelter: $\Delta V = V_v - V_f < 0$

$$T > 0; \quad L_{sm} > 0$$

$\Rightarrow dp/dT < 0$ for is/vann-
koeksistenslinjen

$$[(dp/dT)_{sm} \approx -133 \text{ atm/K}]$$



På sublimasjonslinjen ($f+g$) og fordampingslinjen ($v+g$) er $\Delta V \approx V_g$ fordi $V_g \gg V_f, V_v$

Anta ideell gass: $V_g = nRT/p$

Anta $L = n \cdot l$ uavh. av T

($l = L/n$ = molar latent varme)

Da blir det enkelt å beregne damptrykk-kurvene

$p_d(T)$ = max. partialtrykk fra H_2O i lufta
ved temp. T = metningstrykket

$$\frac{dp_d}{dT} = \frac{L}{T \cdot \Delta V} = \frac{n \cdot l}{T \cdot nRT/p_d} = p_d \cdot \frac{l}{RT^2}$$

Velger (f.eks.) trippelpunktet som referanse:

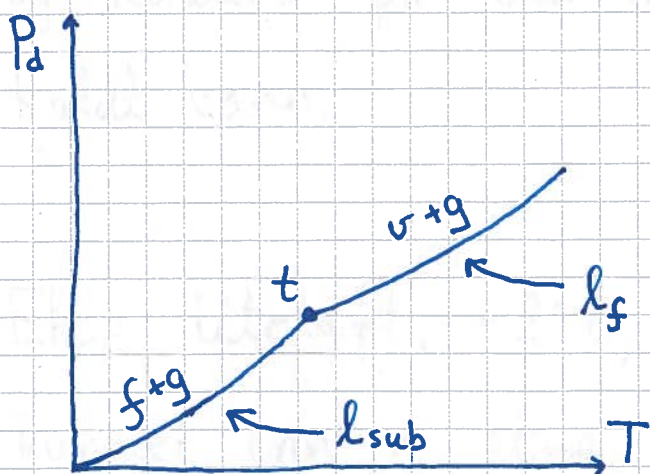
$$T_t = 273.16 \text{ K}, \quad p_t \approx 612 \text{ Pa}$$

$$\Rightarrow \int_{p_t}^{p_d} \frac{dp_d}{p_d} = \frac{l}{R} \int_{T_t}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\Rightarrow \ln \left\{ p_d / p_t \right\} = -\frac{l}{R} \left\{ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_t} \right\}$$

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

Damptrykk-
kurvene



$$T > T_t:$$

$$l_g \approx 45 \text{ kJ/mol}$$

$$T < T_t:$$

$$l_{\text{sub}} \approx 51 \text{ kJ/mol}$$

Relativ luftfuktighet:

Hvis $P_{H_2O} = P_d$, er lufta mettet med vanndamp.

Tilsvarende 100% relativ luftfuktighet.

Hvis $P_{H_2O} < P_d$, er relativ luftfuktighet

$$\phi = 100\% \cdot \frac{P_{H_2O}}{P_d}$$

Kan da øke ϕ ved å fordampe mer vann (hvis det er tilgang på vann eller is/snø).

Hvis $P_{H_2O} > P_d$, vil vanndamp kondensere, inntil $\phi = 100\%$. Gir f.eks. skyer, tåke, og kondens på vannkrana når du tapper kaldt vann.

Eks: Uteluft, $+2^\circ\text{C}$, mettet med vanndamp kommer inn i stua, der temp. er 22°C .

Hva er nå relativ luftfuktighet inne?

Hvor mye vann må fordampe for å oppnå

$\phi = 40\%$ i et rom på 15 m^2 ?

Løsning:

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}(295)}{p_d(295)} = \frac{p_d(275)}{p_d(295)} = \exp\left\{\frac{l_f}{R}\left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{275} - \frac{1}{T_t} + \frac{1}{295}\right)\right\}$$

$$= \exp\left\{-\frac{45 \cdot 10^3}{8.314} \cdot \left(\frac{1}{275} - \frac{1}{295}\right)\right\} \approx \underline{0.26}$$

dvs $\phi = 26\%$

Vanndampens partialtrykk skal økes fra $p_1 = 0.26 p_d(295)$ til $p_2 = 0.40 p_d(295)$, dvs endres med

$$\Delta p = 0.14 p_d(295) = 0.14 \cdot 612 \text{ Pa} \cdot \exp\left\{\frac{45 \cdot 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{273.16} - \frac{1}{295}\right)\right\}$$

$$\approx 372 \text{ Pa}$$

Med volum $V = 15 \text{ m}^2 \cdot 2.4 \text{ m} = 36 \text{ m}^3$ tilsvarer dette tilførsel av

$$\Delta n = \Delta p \cdot V / RT = (372 \cdot 36 / 8.314 \cdot 295) \text{ mol} = 5.46 \text{ mol}$$

dvs en vannmasse

$$\Delta m = 5.46 \text{ mol} \cdot 18 \text{ g/mol} = 98 \text{ g}$$

dvs et vannvolum på ca 1 dL.