

TERMISK FYSIKK

(97)

[YF 17-20 ; LHL 13-18 (LL 7, 8)]
(11, 12)

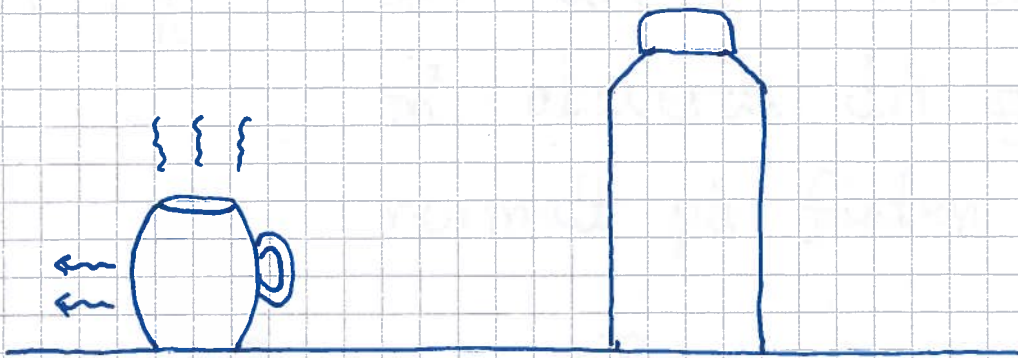
System og omgivelser

Et termodynamisk system kan utveksle energi og masse med sine omgivelser.

Eks :

Kaffen i en kopp utveksler både energi (varme) og masse (diverse molekyler) med lufta omkring. Termisk kontakt; materielt åpent.

Kaffen i en god termos er termisk isolert og materielt lukket.

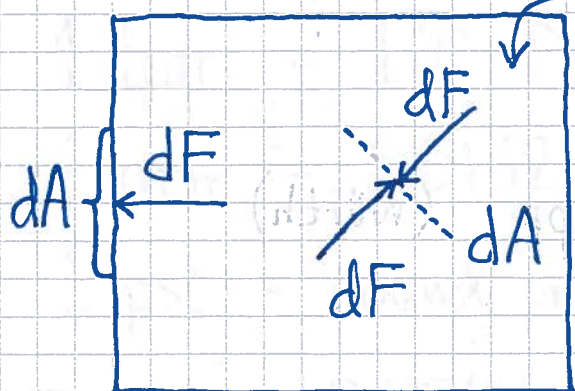


Sentrale størrelser er trykk og temperatur.

Trykk [YF 11.4, 12.2-3 ; LL 7.2, 8.1-4]

(98)

Fluid i likevekt.

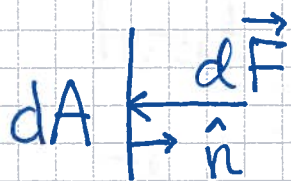


Trykket i fluidet def kraft pr flateenhet

$$p = dF/dA$$

p er skalar og isotrop (dvs retningsuavhengig)

Siden $dF = p dA$ og $d\vec{F}$ er vektor,
må $d\vec{A}$ også være vektor:



$d\vec{A} = dA \cdot \hat{n}$ = vektor med enhet m^2 , abs.verdi dA og retning normalt på flaten

$$\Rightarrow d\vec{F} = -p d\vec{A} = -p dA \hat{n}$$

Enheter:

SI: $[p] = \text{N/m}^2 = \text{Pa}$ (pascal)

1 bar = 10^5 Pa

1 atm = $1.01325 \cdot 10^5$ Pa ("normalt" lufttrykk)

1 psi = pound pr square inch

$$= 0.454 \text{ kg} \cdot 9.81 \text{ m/s}^2 / (25.4 \cdot 10^{-3} \text{ m})^2$$

$$\approx 69 \text{ hPa}$$

"Måletrykk" (gauge pressure) = trykket
relativt atmosfæretrykket

Partialtrykk: I (gass-)blanding av
ulike molekyler bidrar hver type med
hvert sitt partialtrykk

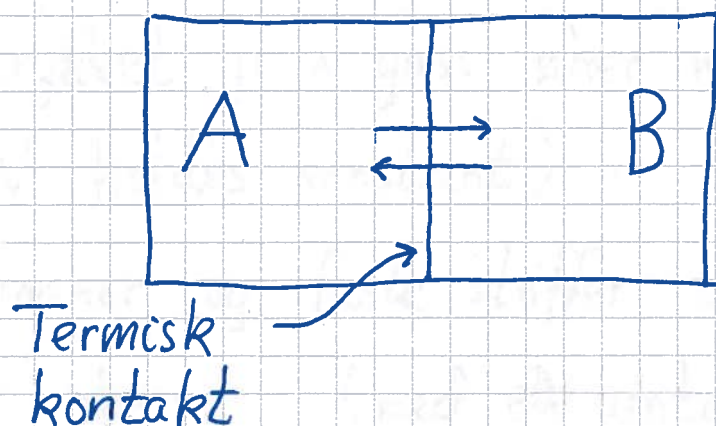
Eks: Luft er $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \dots$

$$\Rightarrow P = P_{\text{N}_2} + P_{\text{O}_2} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} + \dots$$

Temperatur og termisk likevekt

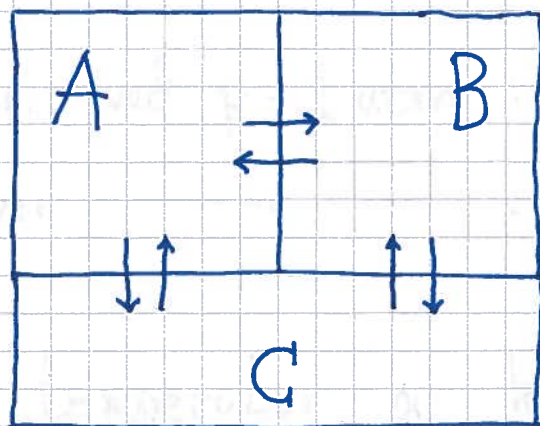
(100)

[YF 17.1 ; LHL 13.1]



Hvis netto energistrøm mellom A og B er null, er A og B i termisk likevekt.

Da har A og B lik temperatur, $T_A = T_B$.



Termodynamikkens 0. lov:

Hvis A og B begge er i termisk likevekt med C, er A og B i likevekt med hverandre, og $T_A = T_B = T_C$.

Måler T med termometre: Diverse fysiske størrelser endres når T endres Eks:

- trykket p i gass øker med T (når volumet V holdes konstant)
- væsker og faste stoffer utvider seg når T øker (med et unntak...)
- elektrisk motstand i metaller øker med T

Enheter og kalibrering:

Celsius-skalaen:

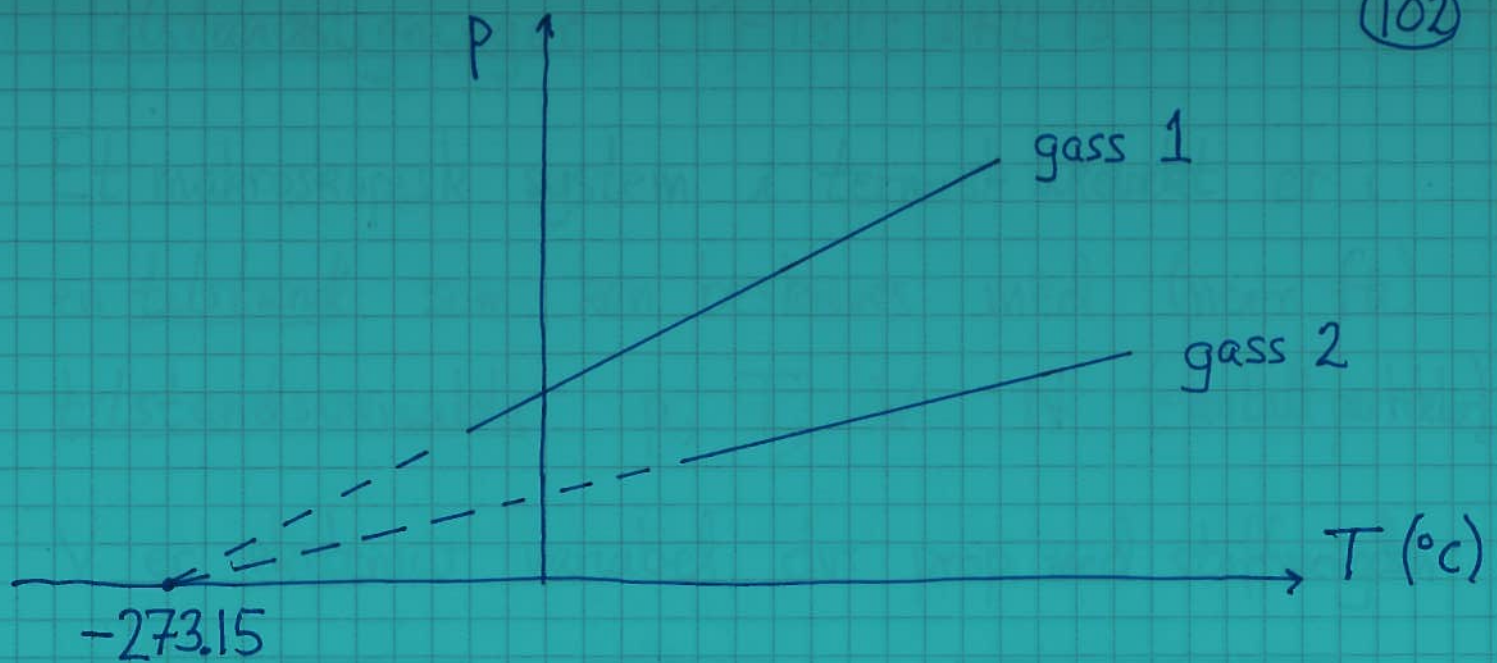
H_2O fryser ved $p = 1 \text{ atm}$: $T = 0^\circ \text{C}$

H_2O koker ——— " ———: $T = 100^\circ \text{C}$

Absolutt temperatur og kelvin-skalaen:

Mål $p(T)$ ved konstant volum V for ulike gasser med lav tetthet.

Gir lineære sammenhenger som alle ekstrapolerer til $p = 0$ ved $T = -273.15 \text{ K}$.



Kaller -273.15°C det absolutte nullpunkt og
 lar $T = 0\text{ K}$ (kelvin) tilsvare -273.15°C ,
 mens $\Delta T = 1\text{ K}$ tilsværer $\Delta T = 1^{\circ}\text{C}$.

$\Rightarrow \text{H}_2\text{O}$ fryser og koker ved hhv 273.15 K og 373.15 K

Standard referanse 1954 - (ca?) 2018:

Is, vann og vanndamp er i samtidig likevekt
 ("koeksistens") ved $T_t = 273.16\text{ K}$ og $p_t = 611.66\text{ Pa}$
 (= partialtrykket til vanndamp); det såkalte
trippelpunktet til H_2O .

[Foreslått ny def. av enheten K baseres på at
 Boltzmanns konstant får eksakt verdi $k_B = 1.380649 \cdot 10^{-23}\text{ J/K}$;
 ny def. av kg baseres på $h = 6.62607015 \cdot 10^{-34}\text{ Js}$]

Tilstandsligninger [YF 18.1; LHL 13.3-4] (103)

Et makroskopisk system i termisk likevekt er i en tilstand som kan beskrives med (noen få) tilstandsvariable p, T, V, N (= antall partikler).

V er ekstensiv variabel, dvs prop. med stoffmengden:

$$\boxed{V} + \boxed{V} = \boxed{2V}$$

p og T er intensive, dvs uavh. av stoffmengden:

$$\boxed{p, T} + \boxed{p, T} = \boxed{p, T}$$

Før gitt stoffmengde (N) uttrykker en tilstandsligning en sammenheng mellom p, T og V :

$$f(p, T, V) = 0$$

dvs

$$p = p(T, V); \quad V = V(T, p); \quad T = T(V, p)$$

Exp. med gasser med lav tetthet gir

(104)

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Ideell gass tilstandsligning

n = stoffmengden, målt i enheten mol ; pr
i dag knyttet til def. av enheten kg ; foreslått
ny def.: $1 \text{ mol} \equiv 6.02214076 \cdot 10^{23}$ partikler

$R \approx 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ (gasskonstanten)

Avogadros tall: $N_A \equiv 6.02214076 \cdot 10^{23}$ (med ny def.)

Antall molekyler i n mol: $N = n \cdot N_A$

$$\Rightarrow n \cdot R = N \cdot (R/N_A) = N \cdot k_B$$

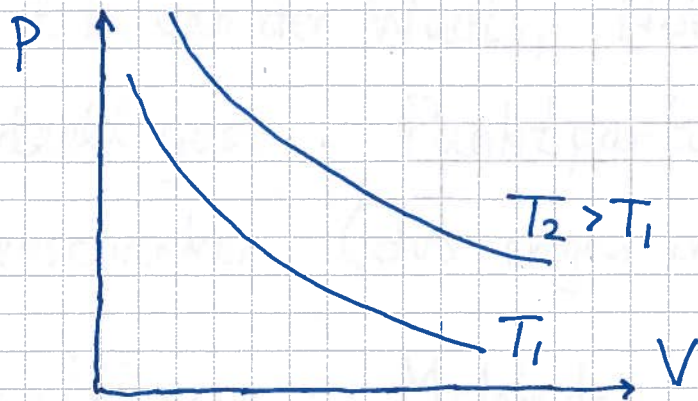
Boltzmanns konstant: $k_B = R/N_A \equiv 1.380649 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ (ny def.)

($\Rightarrow R \equiv 6.02214076 \cdot 1.380649 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ etter ny def.)

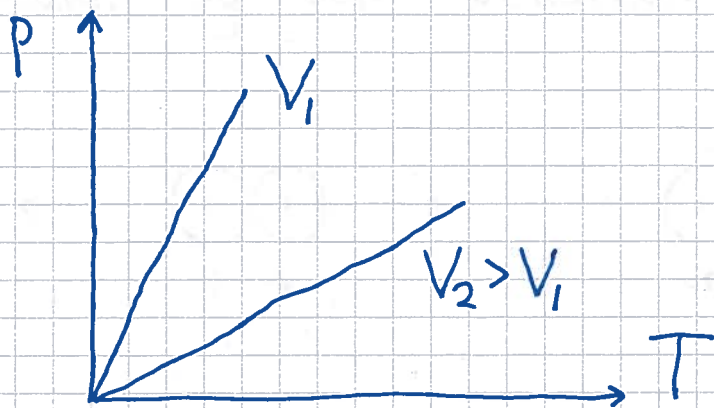
$$\Rightarrow pV = Nk_B T$$

Grafisk, gitt n , en variabel konstant:

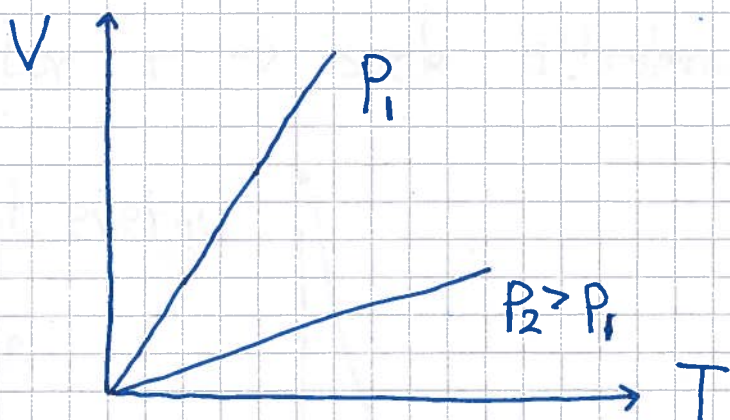
(105)



Isotermene
 $T = \text{konst.}$



Isokorer
 $V = \text{konst.}$



Isobarer
 $p = \text{konst.}$

$$P(V, T) = \frac{nRT}{V} ; \quad V(p, T) = \frac{nRT}{p}$$

van der Waals tilstandsligning:

(J. D. van der Waals, Nobelpris 1910)

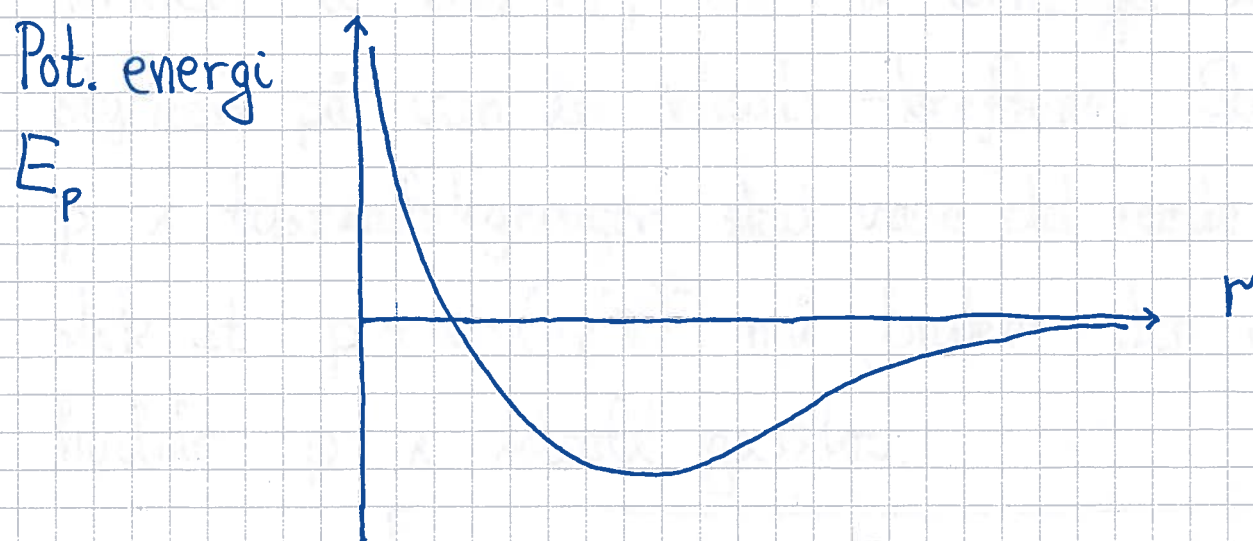
Ideell gass: Punktpartikler som ikke vekselvirker (dvs ingen innbyrdes krefter)

Reell gass: Molekyler som okkuperer et volum, og som vekselvirker



Liten $r \Rightarrow$ sterk frastøtning

Stor $r \Rightarrow$ svak tiltrekning ("van der Waals-krefter")



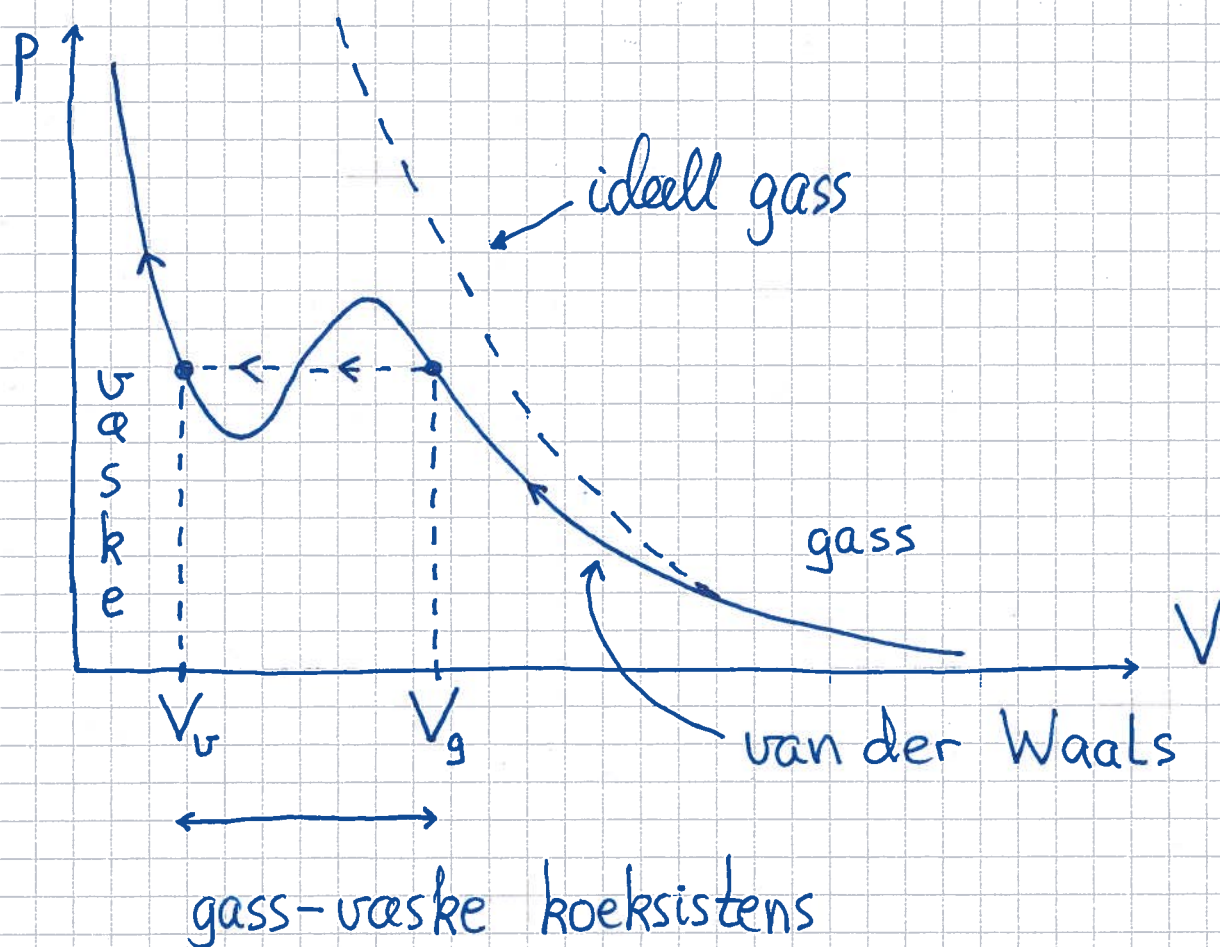
$$\vec{F} = -\nabla E_p(r)$$

vdW justerte ideell gasslov:

(107)

- Tilgjengelig volum i beholder med volum V er $V - n \cdot b$ dersom b er volumet som okkuperes av 1 mol molekyler
- Trykket mot beholderens vegger skyldes at molekylerne nær veggene kolliderer med veggene. Pga tiltrekkende krefter fra molekylerne like innenfor blir trykket mot veggene litt mindre enn for en ideell gass. Trykkreduksjonen er proporsjonal med molekyltettheten nærmest veggene og i sjiktet like innenfor, dvs på formen $a \cdot (n/V)^2$, der a avhenger av styrken på van der Waals - kreftene. Størrelsen p i tilstandsligningen skal være det reelle trykket, slik at $p + a \cdot (n/V)^2$ må brukes der vi hadde p i ideell gasslov.
- Konklusjon:
$$(p + a n^2 / V^2) \cdot (V - nb) = nRT$$
 med $[a] = \text{Pa} \cdot \text{m}^6 / \text{mol}^2$ og $[b] = \text{m}^3 / \text{mol}$

Eks: Isoterm, ideell gass vs van der Waals tilstandsligning



$V > V_g$: kun gass

$V_g > V > V_v$: gassen kondenserer til væske ;
blanding av gass og væske i
termodynamisk likevekt

$V < V_v$: kun væske

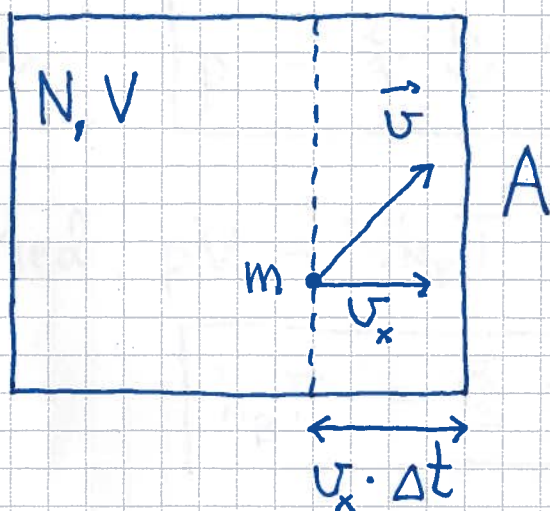
(Mer om faselikevekter og faseoverganger senere.)

Mikroskopisk tolkning av p og T i gasser

(109)

[YF 18.3; LHL 14.1] ("Kinetisk gassteori")

Anta gass med lav tetthet, isotrope forhold (dvs ingen foretrukne retninger) og elastiske kollisjoner mot beholderens vegger.



$$p = F_x / A = \text{trykket}$$

$$N2: F_x = \Delta P_x / \Delta t$$

ΔP_x = impuls overført fra molekylene til vegg
i løpet av tid Δt

$$\Delta P_x = \underbrace{2mv_x}_{\text{pr molekyl}} \cdot \underbrace{\frac{N}{2}}_{\text{antall med } v_x > 0} \cdot \underbrace{\frac{A \cdot v_x \Delta t}{V}}_{\text{andel som treffer høyre vegg i løpet av } \Delta t}$$

$$\Rightarrow p = \frac{\Delta P_x / \Delta t}{A} = \frac{N}{V} \cdot m v_x^2$$

Molekylene har isotrop fordeling av hastigheter

$\Rightarrow v_x^2$ må erstattes av middelverdien

(110)

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle, \text{ der } \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle$$

$$\text{og } \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \text{ (isotrop!)}$$

Midlere translasjonsenergi pr molekyl:

$$\langle K_{\text{trans}} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

$$\Rightarrow \boxed{p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle K_{\text{trans}} \rangle}$$

Med $pV = Nk_B T$:

$$\boxed{k_B T = \frac{2}{3} \langle K_{\text{trans}} \rangle}$$

dvs: T er et direkte mål for gassmolekylene
midlere translasjonsenergi: $\langle K_{\text{trans}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$

Molekylene RMS-hastighet (Root Mean Square):

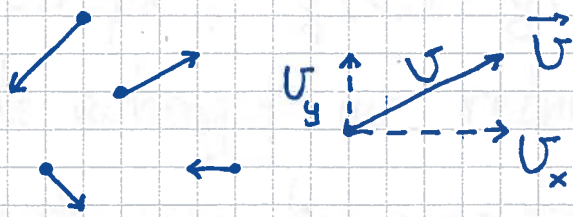
$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3k_B T / m}$$

Eks: CO_2 i luft ved $+20^\circ \text{C}$

$$m = (12 + 2 \cdot 16) \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}, \quad T = 293 \text{ K}$$

$$\Rightarrow v_{\text{rms}} = 408 \text{ m/s}$$

Maxwells hastighetsfordeling [YF 18.5; LHL 14.3] (111)



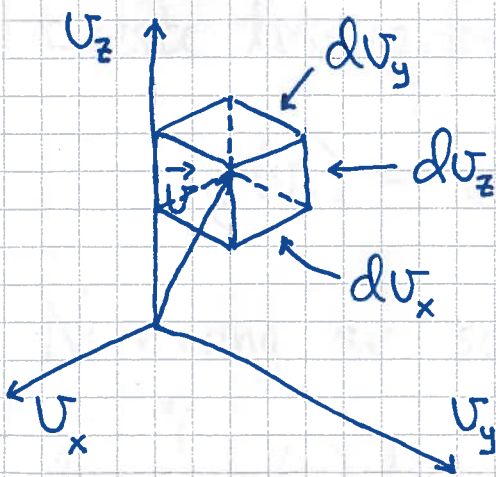
$$v = |\vec{v}|$$

$g(v_x) dv_x$ = sannsynligheten for at et (tilfeldig valgt) molekyl har x-komponent av $\vec{v}$ mellom v_x og $v_x + dv_x$

$F(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z = F(\vec{v}) d^3v$ = sanns. for hastighet "mellom" $\vec{v}$ og $\vec{v} + d\vec{v}$, dvs sanns.

for hastighet i "boks" med volum

$$d^3v = dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$$



$f(v) dv$ = sanns. for $|\vec{v}|$ mellom v og $v + dv$

Antar:

- isotropi; $g(v_x) = g(-v_x)$ og $F(\vec{v}) = F(v)$, dvs ikke avhengig av retningen på $\vec{v}$
- uavhengige komponenter v_x, v_y, v_z ; måling av f.eks v_x for et molekyl sier intet om v_y og v_z

Dermed:

$$F(v) d^3v = [g(v_x) dv_x] \cdot [g(v_y) dv_y] \cdot [g(v_z) dv_z]$$

dvs
$$F(v) = g(v_x) \cdot g(v_y) \cdot g(v_z)$$

[Analogi: Sanns. for å få 3 like med 3 terninger = $\frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6}$]

Eneste løsningsform er

$$g(v_x) = e^{a-bv_x^2} \quad (\Rightarrow F(v) = e^{3a-bv^2})$$

Normering av sannsynlighet gir

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) dv_x = e^a \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-bv_x^2} dv_x}_{\sqrt{\pi/b}} \Rightarrow e^a = \sqrt{b/\pi} \quad [\text{s. 96-97; 2013}]$$

Videre er

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 g(v_x) dv_x = \sqrt{\frac{b}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-bv_x^2} dv_x$$

"Tricks":

(113)

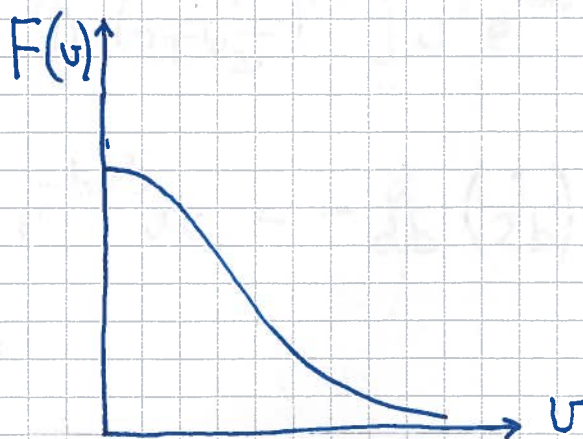
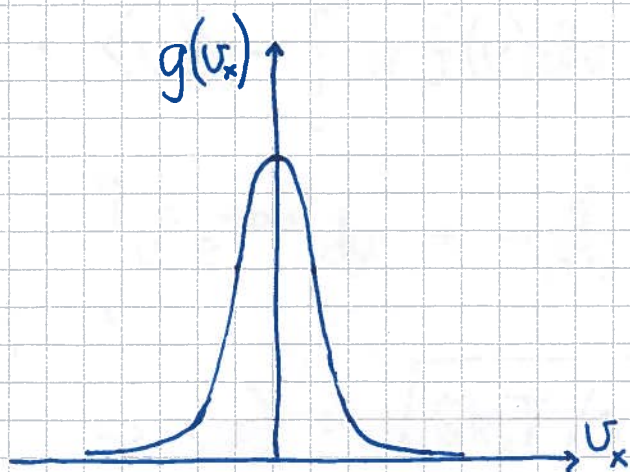
$$\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-bv_x^2} dv_x = -\frac{d}{db} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-bv_x^2} dv_x \right\} = -\frac{d}{db} \left(\frac{\pi}{b} \right)^{1/2} \\ = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} b^{-3/2}$$

$$\Rightarrow \frac{k_B T}{m} = \sqrt{\frac{b}{\pi}} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \cdot b^{-3/2} \Rightarrow b = \frac{m}{2k_B T}$$

Dermed:

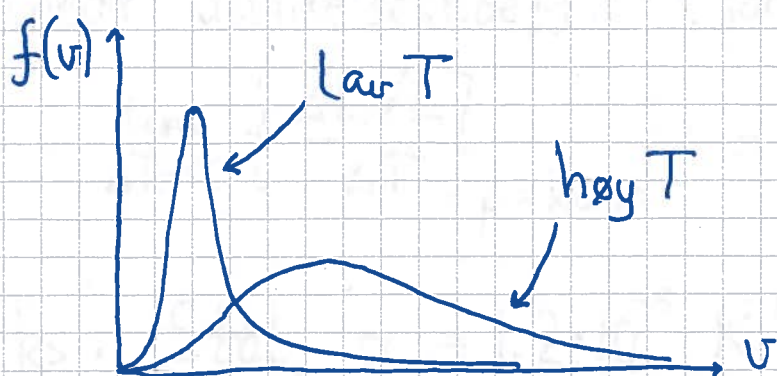
$$g(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2k_B T}$$

$$F(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T}$$



Andelen molekyler med $|\vec{v}|$ mellom v og $v+dv$ er $F(v)$ ganget med volumet av kuleskallet mellom v og $v+dv$, dvs $F(v) \cdot 4\pi v^2 dv = f(v) \cdot dv$

$$\Rightarrow f(v) = 4\pi v^2 F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T}$$



Eksempler :

- $\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0$ (pga symmetri)

- $\langle v^2 \rangle = 3k_B T / m$; $v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3k_B T / m}$

- $\langle v \rangle = \int_0^\infty v f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-mv^2/2k_B T} dv$

$$\int_0^\infty v^3 e^{-bv^2} dv = -\frac{d}{db} \int_0^\infty v e^{-bv^2} dv = -\frac{d}{db} \left(\frac{1}{2b} \right) = \frac{1}{2b^2}$$

$$\Rightarrow \langle v \rangle = \sqrt{8k_B T / \pi m}$$

Termodynamiske koeffisienter [YF 17.4 ; LHL 13.2] (115)

Lineær utvidelseskoeff: (for faste stoffer)

$$\alpha = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left\{ \frac{\Delta L / L}{\Delta T} \right\}_{p = \text{konst.}} = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p$$

Eks: Stål, $\alpha = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, kan gi solsleng om sommeren hvis togsjennene legges med for lite mellomrom.

Volumutvidelseskoeff:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Faste stoffer: $\beta = 3\alpha$, siden $V = L^3$

Eks 1: $\beta(\text{etanol}) \approx 10^{-3} \text{ K}^{-1} \gg \beta(\text{glass}) \approx 2.7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
slik at spritsøylen stiger med økende T

Eks 2: Pga en "åpen" krystallstruktur er is lettere enn vann. Vann er tyngst (størst massetetthet) ved 4°C , dvs $\beta(\text{H}_2\text{O}) < 0$ mellom 0°C og 4°C ; hindrer innsjøer å bunnfryse.

Kompressibilitet og bulkmodul:

(116)

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \text{isoterm kompressibilitet}$$

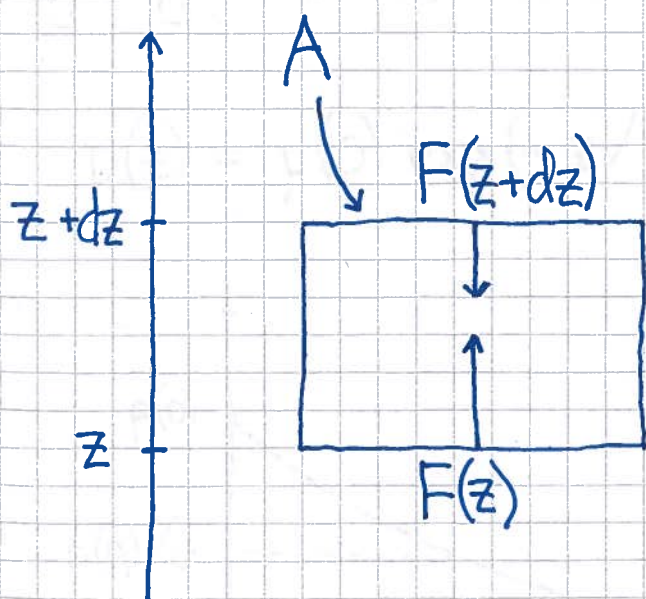
$$B = 1/\kappa = \text{isoterm bulkmodul}$$

Væsker og faste stoffer er bortimot inkompressible, med små verdier for κ . (H_2O : ca $5 \cdot 10^{-5}$ pr atm)

Mer om trykk - et par eksempler.

Eks 1: Trykkvariasjon i atmosfæren

Hvordan avtar p med høyden over havet?



Luftmasse i volum dV :

$$dM = \rho dV = \rho A dz$$

ρ = luftas massetetthet

dM er i likevekt

$$\text{når } \sum \vec{F} = 0$$

$$\Rightarrow F(z) = F(z+dz) + dM \cdot g$$

(117)

$$\Rightarrow p(z) \cdot A = p(z+dz) \cdot A + g A dz \cdot g$$

$$\Rightarrow dp = p(z+dz) - p(z) = -g g dz$$

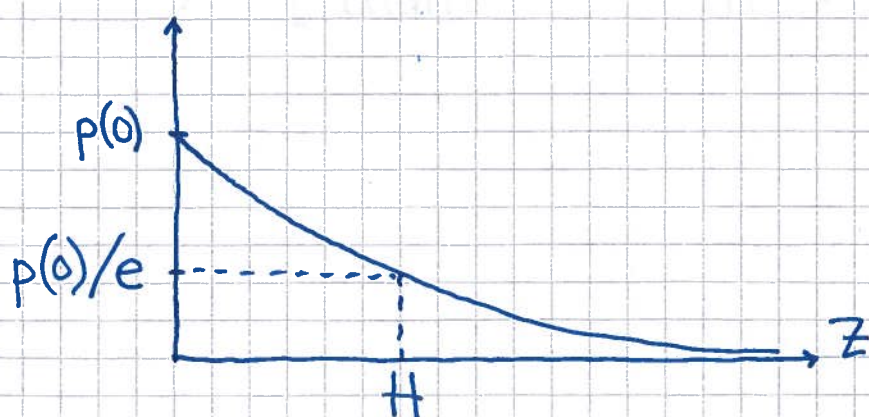
$$g = \langle m \rangle \cdot N/V = \langle m \rangle \cdot p/k_B T \quad (\text{ideell gass})$$

$$\text{Luft: } \langle m \rangle \approx (29 \text{ g/mol}) / (6.02 \cdot 10^{23} \text{ molekyler/mol}) \\ \approx 4.8 \cdot 10^{-26} \text{ kg/molekyl}$$

$$\int_{p(0)}^{p(z)} \frac{dp}{p} = - \int_0^z \frac{\langle m \rangle g}{k_B T} dz$$

Hvis høyden z ikke er for stor, kan vi anta konstante g og T (f.eks. en midlere $T \approx 260 \text{ K}$):

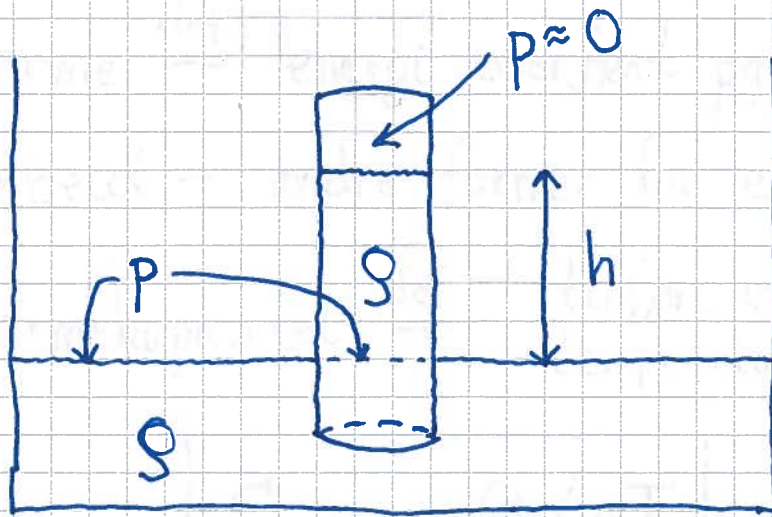
$$p(z) = p(0) \exp(-z/H) ; H = \frac{k_B T}{\langle m \rangle g} \approx 7.6 \text{ km}$$



[Øving 8;
Mars]

Eks 2: Barometer

(118)



Væske med konstant massetetthet ρ

$$\Rightarrow \underline{p = \rho g h}$$

Hg (kvikksølv) : $\rho = 13.6 \text{ g/cm}^3$

$$\Rightarrow 1 \text{ atm} \hat{=} h = 760 \text{ mmHg}$$

Vann : $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$

$$\Rightarrow 1 \text{ atm} \hat{=} h \approx 10 \text{ m}$$

Varme og varmekapasitet [YF 17.5; LHL 13.2] (119)

Varme def energi overført pga temperaturforskjell

Arbeid = andre former for energioverføring

Varmekapasitet def $\frac{\text{tilført varme}}{\text{temperaturøkning}}$:

$$C = \Delta Q / \Delta T \quad [C] = \text{J/K}$$

Stor $C \Rightarrow$ systemet kan motta (eller avgis) mye varme uten at temp. endres mye

Varmereservoar : System som kan avgis/motta varme uten at T endres ($\Rightarrow C \rightarrow \infty$)

Måler typisk C med p eller V holdt konstant:

$$C_p = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p \quad ; \quad C_v = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_v$$

Molar varmekap.: $c_m = C/n$ (J/mol·K)

Pr masseenh. : $c = C/M$ (J/kg·K)

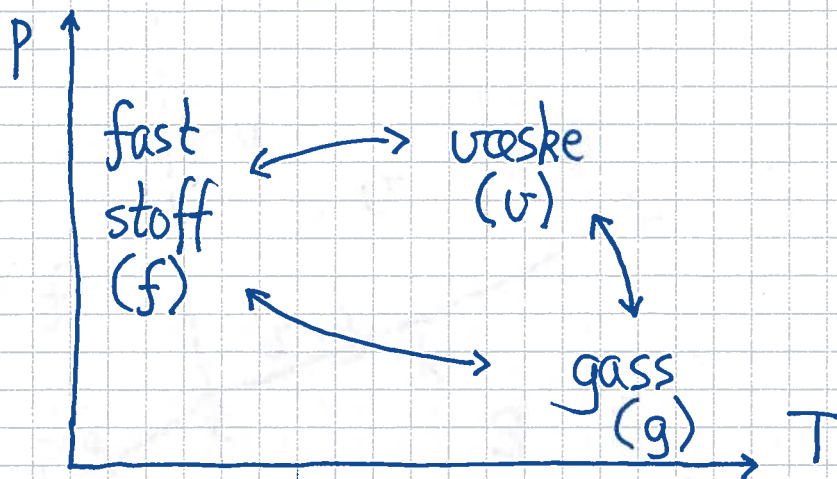
1 cal øker T fra 14.5 til 15.5°C i 1g H_2O ved 1 atm;

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

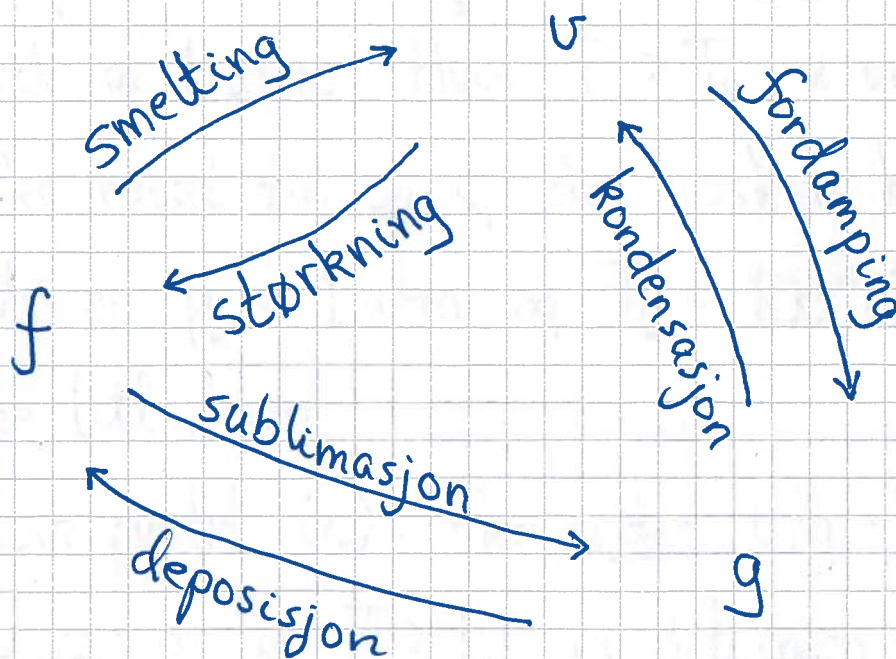
Faseoverganger og latent varme

[YF 17.6, 18.6 ; LHL 13.2, 17.10]

Kvalitativt (p, T) -diagram:



Faseoverganger:

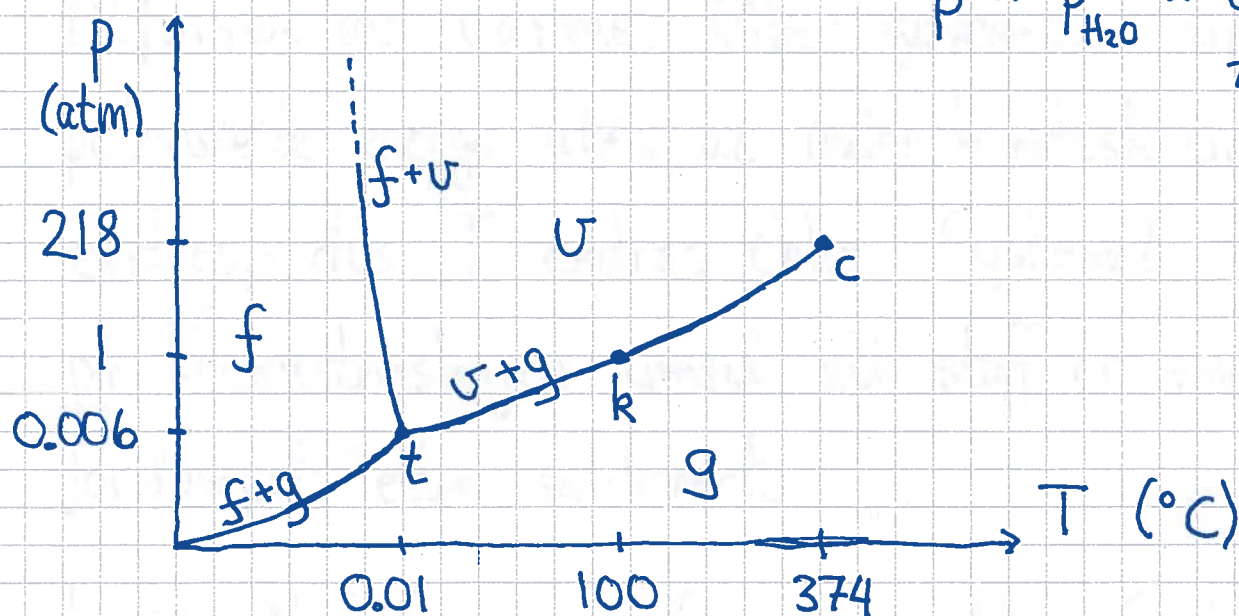


Termodynamisk likevekt mellom to faser markeres med koeksistenslinjer.

(121)

Eks: H_2O

$p = p_{H_2O} = \text{damp-trykket}$



Trippelpunkt (t): 3 faser i samtidig likevekt

Kokepunkt (k): $p_k =$ det omgivende trykket, typisk ca 1 atm. Hvis $T > T_k$ i væsken, omdannes væske raskt til gass, dvs væsken koker. Høyt til fjells er $p_k < 1$ atm og $T_k < 100^{\circ}C$, så eggene må koke litt lenger.

Kritisk punkt (c): Her ender v/g-koeksistenslinjen.

Hvis $p > p_c$ og $T > T_c$, er det ingen forskjell på væske og gass. Har her et superkritisk fluid.

Latent varme:

Må bryte bindinger (og dytte omgivende luft unna) ved smelting, fordamping og sublimasjon. Krever tilførsel av varme. Øker systemets "indre" potensielle energi uten at indre kinetisk energi endres, dvs T endres ikke. Systemet forblir på koeksistenslinjen inntil alt stoff er smeltet, fordampet eller sublimert.

L = påkrevd varme for å smelte, fordampe eller sublimere en gitt mengde stoff ved gitt T .

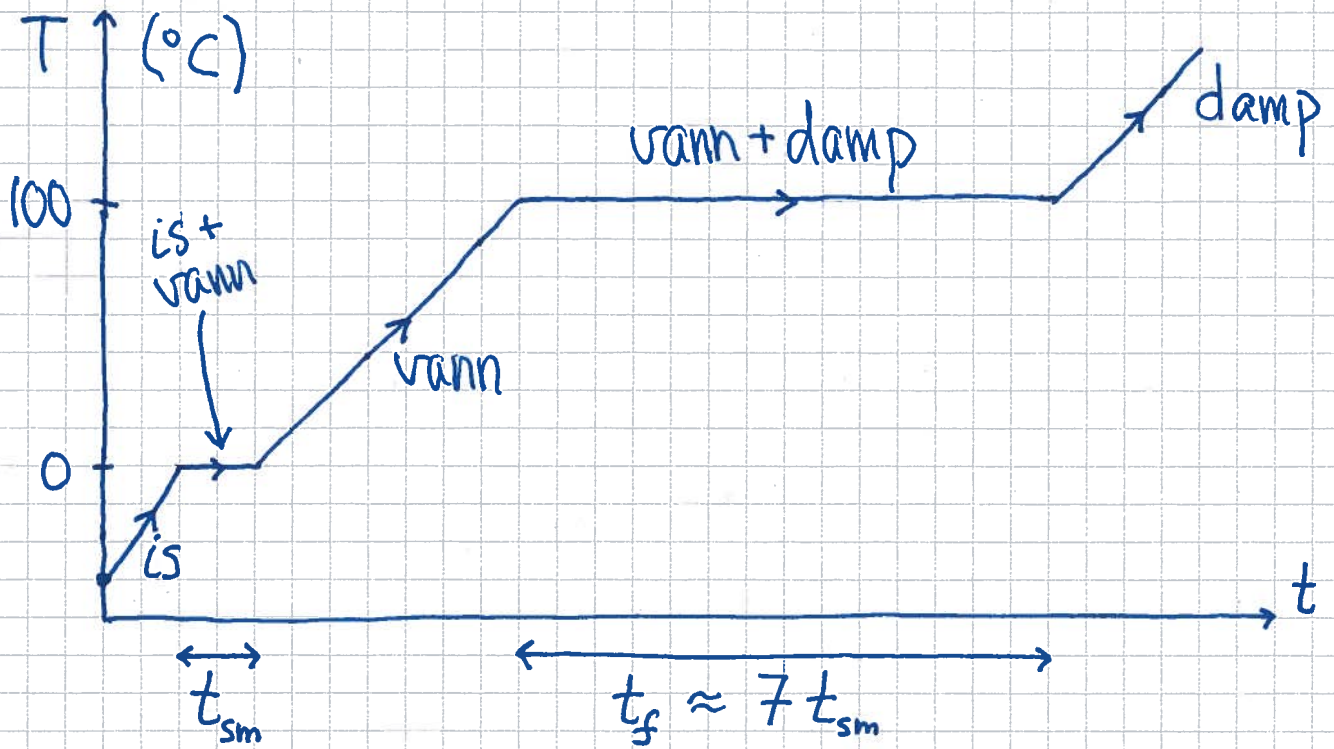
Eks: H_2O nær trippelpunktet

$L_{sm} \approx 80 \text{ cal/g}$, $L_f \approx 600 \text{ cal/g}$, $L_{sub} \approx 680 \text{ cal/g}$
dvs $L_{sub} \approx L_{sm} + L_f$ (rimelig!)

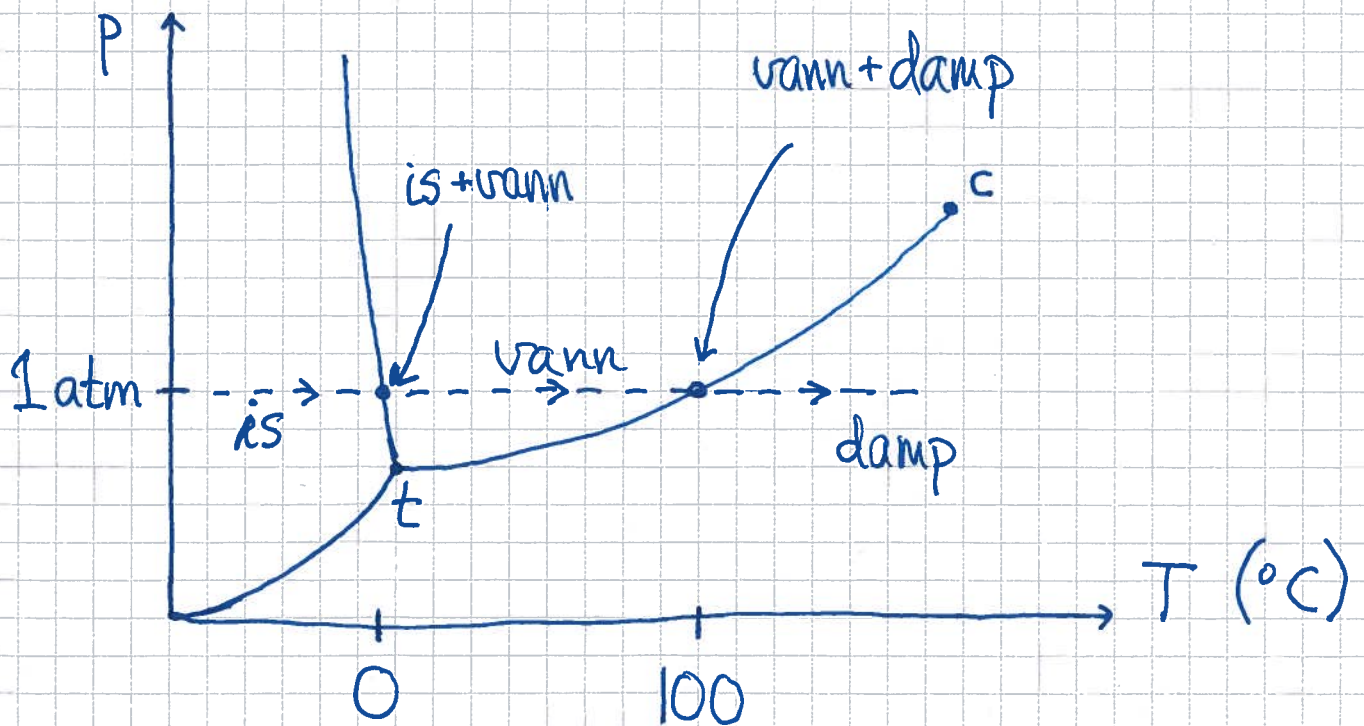
Ved 1 atm: $L_f \approx 540 \text{ cal/g}$

Når $T \rightarrow T_c$: $L_f \rightarrow 0$; "væske = gass"

Konstant tilførsel av varmeeffekt:



Samme prosess i (p, T) -diagrammet:

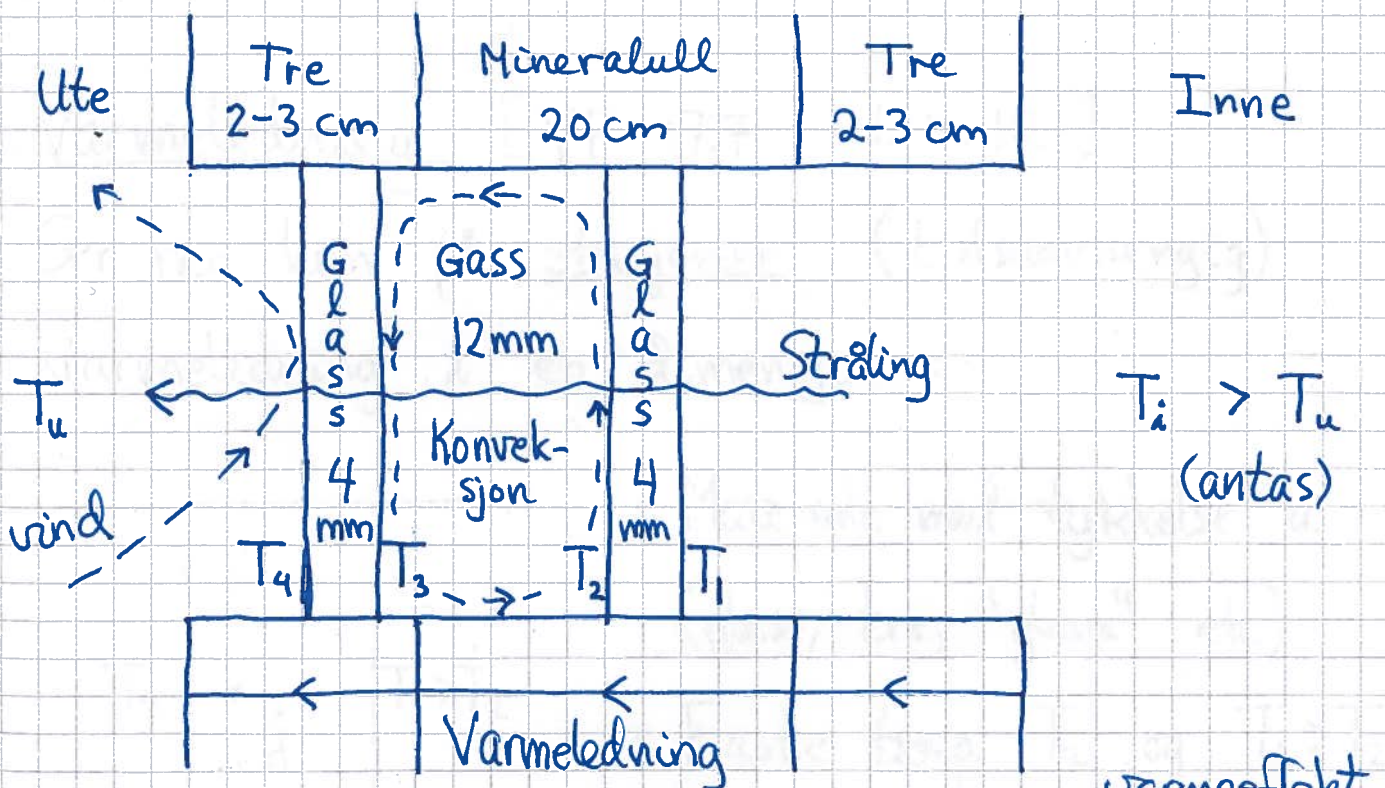


Varmetransport [YF 17; LHL 18]

Mekanismer:

- Konveksjon: Strømning av fluid kan gi varmeoverføring.
- Varmedledning: Forplantning av kinetisk energi på mikroskopisk nivå.
- Stråling: Legeme med temperatur T sender ut energi i form av elektromagnetiske bølger.

Eks: Vegg med dobbeltvindu



Varmedstrømtetthet $\stackrel{\text{def}}{=}$ overført varme pr tidsenhet og pr flateenhet varmeeffekt

$[j] = \text{W/m}^2$

Konveksjon [YF 17.7 ; LHL 18.2]

(125)

$T_2 > T_3 \Rightarrow$ mindre tetthet ved 2 enn ved 3, slik at gassen stiger ved 2 og faller ved 3, gir sirkulasjon (se fig. s 124) og netto varmeoverføring fra 2 til 3.

Tilsvarende både inne (pga $T_i > T_1$) og ute ($T_4 > T_u$).

Kan typisk anta at konveksjon gir j prop. med ΔT :

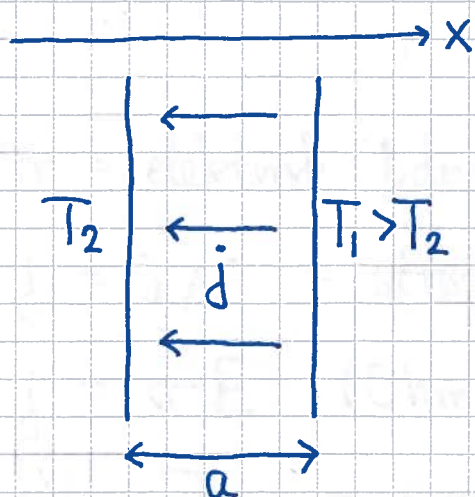
$$j = \alpha \cdot \Delta T ; \quad \alpha = \text{varmeovergangstall}$$

Ute, med vind 5-6 m/s : $\alpha_u \approx 25 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$

Inne, uten vind : $\alpha_i \approx 7.5 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$

Varmeledning [YF 17.7 ; LHL 18.1]

Ser her kun på stasjoner (tidsuavhengig)
varmeledning i en dimensjon :



- Materiale med tykkelse a (glass, tre, "glava" etc)
- Faste temp. T_2 og $T_1 > T_2$ på hver side
- Exp. gir j prop. med $\frac{\Delta T}{a}$ (som ventet)

- j er uavh. av x : I motsatt fall fås netto varmemstrøm inn i eller ut av tynn skive mellom x og $x + dx$, og $T(x)$ endres med tiden, dermed ikke stasjonært

- Når j er uavh. av x , blir $\Delta T/a = dT/dx$, dvs

$$j = -\kappa \Delta T/a = -\kappa dT/dx$$

som er Fouriers lov. κ = materialets varmelednings-
evne; $[\kappa] = \frac{W}{K \cdot m}$. (3D: $\vec{j} = -\kappa \nabla T$)

- Noen tallverdier:

	Luft	Glava	Vann	Is	Glass	Tre	Stål
κ	0.026	0.035	0.61	2.2	0.7-1.1	0.1-0.2	43

- Perfekt analogi mellom Fouriers lov og Ohms Lov:

Elektrisk motstand: $A \left(\begin{array}{c} a \\ \sigma \rightarrow I \\ \leftarrow \Delta V \end{array} \right)$

σ = elektrisk ledningsevne = konduktivitet

$j = I/A$ = strømtetthet (A/m^2)

$j = \sigma E$ (Ohms lov); E = elektrisk felt (V/m)

$\Delta V = E \cdot a$ = spenning (potensialforskjell) (V (volt))

$\Rightarrow \Delta V = I \cdot R$ med $R = \frac{a}{\sigma A}$; $[R] = V/A = \Omega$ (ohm)

Varmemotstand: $A \left(\begin{array}{c} \kappa \xrightarrow{a} P \\ \xleftarrow{\Delta T} \end{array} \right)$

κ = varmeledningsevne

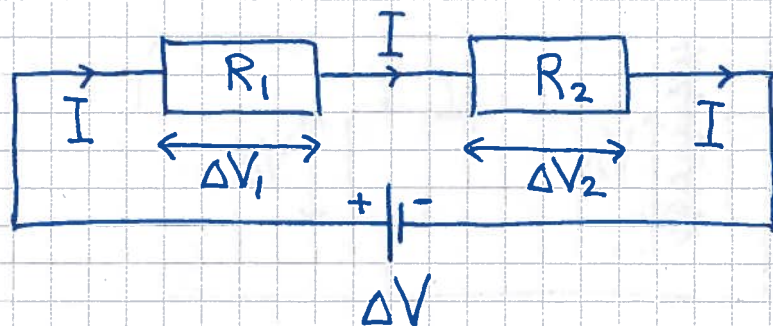
$j = P/A$ = varmestrømtetthet (W/m^2)

$j = \kappa \Delta T/a$

$\Rightarrow \Delta T = P \cdot R_Q$ med $R_Q = \frac{a}{\kappa A}$; $[R_Q] = \frac{\text{K}}{\text{W}}$

Vi må ha samme regler for serie- og parallellkobling av varmemotstander og elektriske motstander.

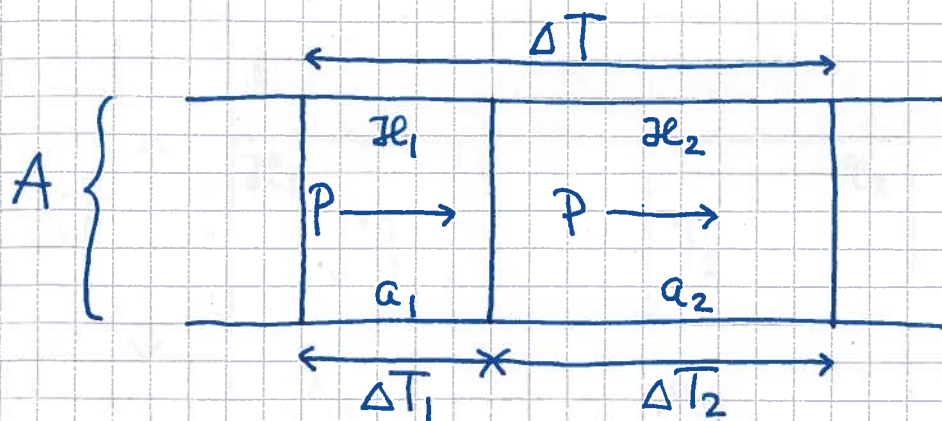
Seriekobling:



Ladningsbevarelse $\Rightarrow$ Lik elektrisk strøm I gjennom R_1 og R_2

$$\Delta V = \Delta V_1 + \Delta V_2 = R_1 I + R_2 I = R I$$

$\Rightarrow$ Total motstand: $R = R_1 + R_2$

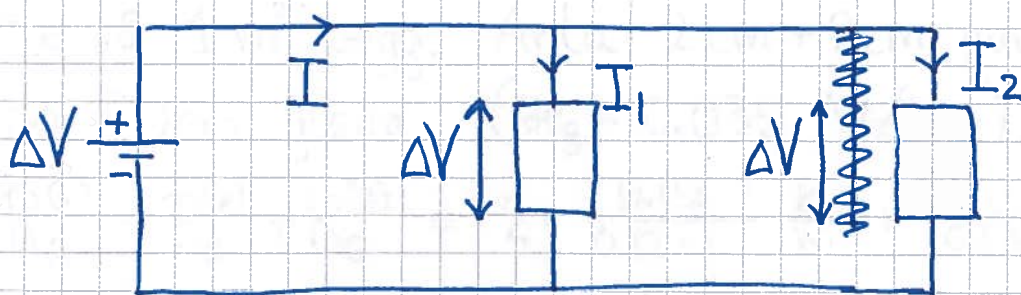


Energibevarelse $\Rightarrow$ Lik varmestrøm (effekt) P gjennom begge lag

$$\Delta T = \Delta T_1 + \Delta T_2 = R_Q^{(1)} P + R_Q^{(2)} P = R_Q P$$

$$\Rightarrow \text{Total varmemotstand: } R_Q = R_Q^{(1)} + R_Q^{(2)}$$

Parallellkobling:

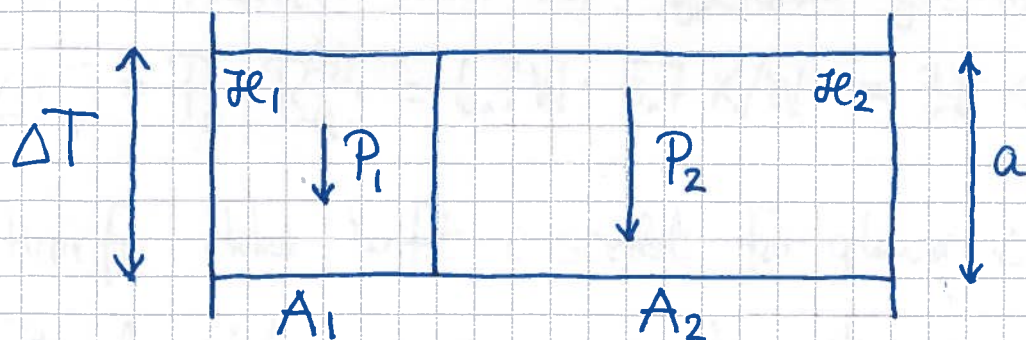


Lik spenning ΔV over R_1 og R_2

$$\text{Ladningsbevarelse} \Rightarrow I = I_1 + I_2 = \frac{\Delta V}{R_1} + \frac{\Delta V}{R_2}$$

$\Rightarrow$ Total motstand R gitt ved

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$



Lik temperaturforskjell over begge lag

Energibevarelse $\Rightarrow P = P_1 + P_2 = \frac{\Delta T}{R_Q^{(1)}} + \frac{\Delta T}{R_Q^{(2)}}$

$\Rightarrow$ Total varmemotstand R_Q gitt ved

$$\frac{1}{R_Q} = \frac{1}{R_Q^{(1)}} + \frac{1}{R_Q^{(2)}}$$

Eks: Tømmervegg eller reisverk og glava?

Se på 1 m^2 vegg. Anta $2 \text{ cm} + 2 \text{ cm}$ panel ($\mathcal{J}e_p = 0.12 \frac{\text{W}}{\text{K m}}$) og 20 cm glava ($\mathcal{J}e_g = 0.035 \frac{\text{W}}{\text{K m}}$).

$$R_Q^{(r)} = R_Q^{(p)} + R_Q^{(g)} = 2 \cdot \frac{0.02}{0.12 \cdot 1} \frac{\text{K}}{\text{W}} + \frac{0.20}{0.035 \cdot 1} \frac{\text{K}}{\text{W}} \approx \underline{6.0 \frac{\text{K}}{\text{W}}}$$

$$\text{Tømmer: } R_Q^{(t)} = \frac{0.24}{0.12 \cdot 1} \frac{\text{K}}{\text{W}} = \underline{2.0 \frac{\text{K}}{\text{W}}}$$

Effekttap pr m^2 vegg hvis $\Delta T = 40 \text{ K}$ ($20^\circ\text{C} / -20^\circ\text{C}$):

$$P_r = \Delta T / R_Q^{(r)} \approx 6.7 \text{ W}, \quad P_t = \Delta T / R_Q^{(t)} \approx 20 \text{ W}$$

Tre har større varmekapasitet enn mineralull $\Rightarrow$

Tømmerhytta tar lenger tid å varme opp, men holder lengst på varmen.

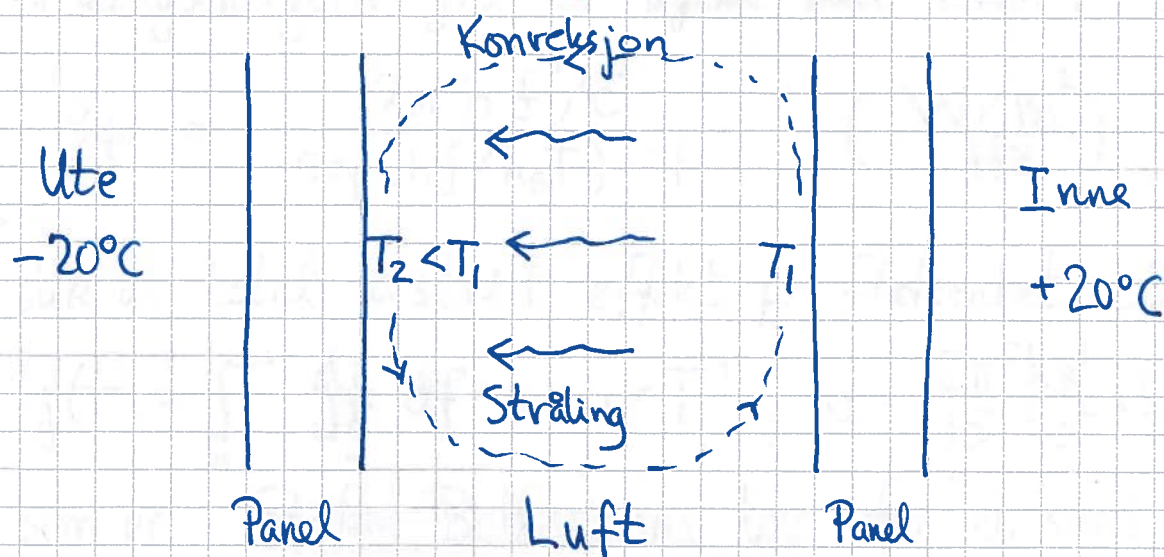
Merk: Nesten hele ΔT gjennom glavalaget,

(130)

$$\Delta T_g = P_r \cdot R_Q^{(g)} = 6.7 \text{ W} \cdot 5.7 \text{ K/W} = 38 \text{ K}$$

Hvorfor ikke luft i stedet for glava i veggene?

Får da økt varmetap pga konveksjon og stråling:



Stråling [YF 17.7 ; LHL 18.4]

- System med temp. T har akselererte ladninger. Disse sender ut (emitterer) elektromagnetiske bølger, dvs EM stråling (ifølge Maxwells ligninger).
- EM stråling inn mot et legeme vil absorberes, reflekteres eller transmitteres, med andeler hhv a , r og t . Dermed: $a + r + t = 1$
- Svart legeme: $a = 1$ ($r = t = 0$). (En idealisering.)
- I termisk likevekt må like mye energi emitteres og absorberes, for alle bølgelengder. Dermed, for svart legeme:
 $a = e = 1$

- Max Planck (1900): EM stråling med frekvens f (og bølgelengde $\lambda = c/f$; $c \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m/s} = \text{lysfarten}$) har kvantisert energi $E_n = n \cdot hf$, med $n=0,1,2,3,\dots$ og $h \approx 6.6 \cdot 10^{-34} \text{ Js} = \text{Plancks konstant}$. (131)

Planck viste at frekvensfordelingen dj/df i strålingsenergien fra et legeme med temp. T er

$$\frac{dj}{df} = \frac{2\pi h f^3 / c^2}{\exp(hf/k_B T) - 1} \quad \left(\frac{\text{W/m}^2}{\text{Hz}} \right)$$

slik at total utstrålt effekt pr flateenhet blir

$$j(T) = \int_0^\infty \frac{dj}{df} df = \sigma T^4; \quad \sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 h^3 c^2} \approx 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$$

som er Stefan-Boltzmanns lov for et svart legeme.

For "reelle" legemer med emissivitet $e < 1$:

$$j(T) = e \cdot \sigma T^4$$

Eks: Asfalt og murstein: $e = 0.93$

Polert rustfritt stål: $e = 0.075$

- Bølgelengdefordelingen: $f = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \frac{df}{d\lambda} = -\frac{c}{\lambda^2}$

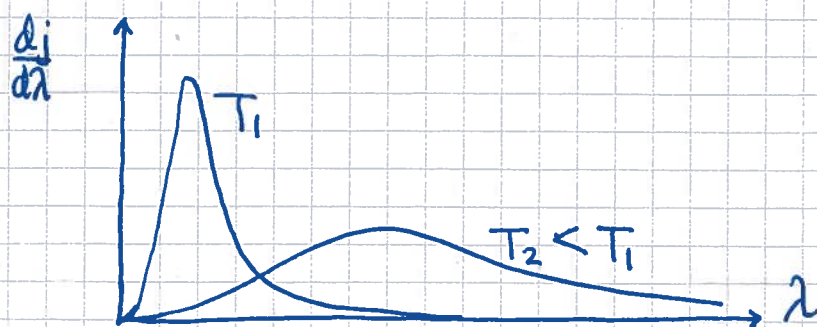
$$\Rightarrow df = -\frac{c}{\lambda^2} d\lambda$$

$$\Rightarrow j(T) = \int_0^\infty \frac{2\pi h (c/\lambda)^3 / c^2}{\exp(hc/\lambda k_B T) - 1} \cdot \left(-\frac{c}{\lambda^2}\right) d\lambda = \int_0^\infty \frac{dj}{d\lambda} d\lambda$$

med

$$\frac{dj}{d\lambda} = \frac{2\pi h c^2 / \lambda^5}{\exp(hc/\lambda k_B T) - 1} \quad \left(\frac{\text{W/m}^2}{\text{m}} = \frac{\text{W}}{\text{m}^3} \right)$$

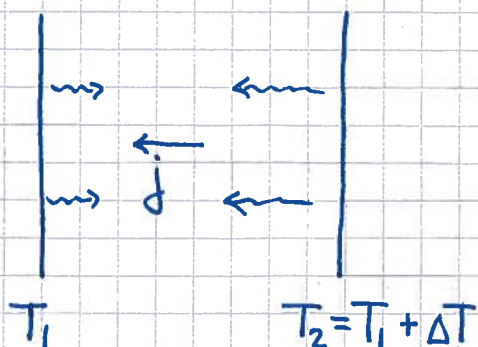
- Wiens forskyvningslov: $\frac{d}{d\lambda} \left(\frac{dj}{d\lambda} \right) = 0$ gir maxverdi for $dj/d\lambda$ når $\lambda \cdot T \approx 2.90 \cdot 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{m}$



dj/df er maksimal når $f/T \approx 5.88 \cdot 10^{10} \text{ Hz/K}$

Eks:

- Mørk skyfri himmel. $T \approx 250 \text{ K}$. Max $dj/d\lambda$ ved $\lambda \approx 12 \mu\text{m}$. Kan gi stort nok varmetap pga stråling til at det fryser på (f.eks. i veibanen), selv med $T > 0^\circ\text{C}$ i lufta.
- Solas overflate. $T \approx 6 \cdot 10^3 \text{ K}$. Max $dj/d\lambda$ ved ca 480 nm (blå-grønt).
- Varmeoverføring mellom to plan:



$$j = \sigma (T_2^4 - T_1^4) = \sigma (T_2^2 + T_1^2)(T_2^2 - T_1^2)$$

$$= \sigma (T_2^2 + T_1^2)(T_2 + T_1)(T_2 - T_1)$$

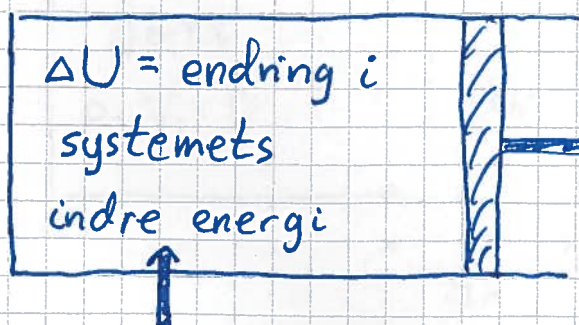
$$\approx 4\sigma T^3 \Delta T$$

(der $T \approx T_1 \approx T_2$ når ΔT er liten)

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.

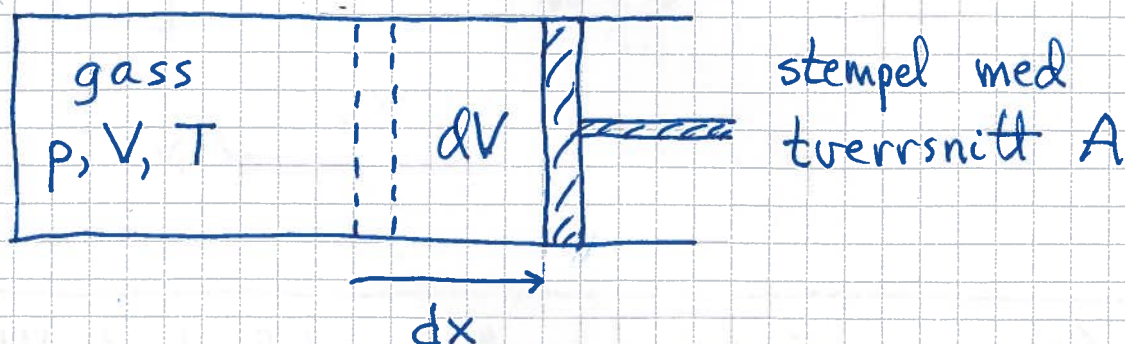
Eks: Hvis $U = U(T, V)$, har vi

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

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

Arbeid [YF 19.2; LHL 13.5]

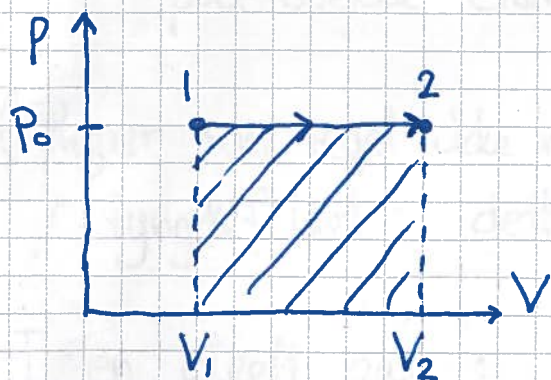
Ser på gass som utvider seg mot et ytre trykk p :



Arbeid utført av gassen på omgivelsene:

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

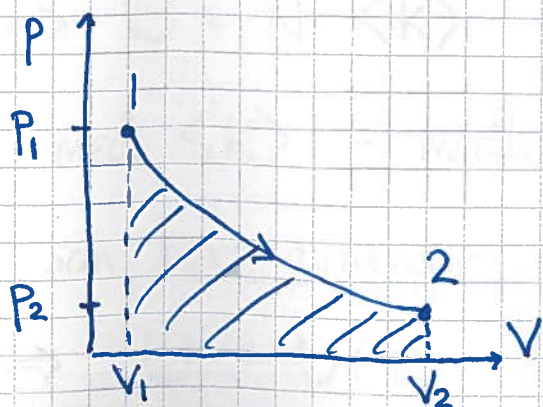
Eks 1: Isobar prosess



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

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

Eks 2: Isoterm prosess

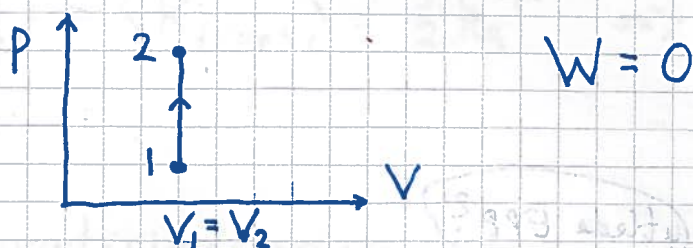


$$p(V) = Nk_B T / V$$

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

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

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

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

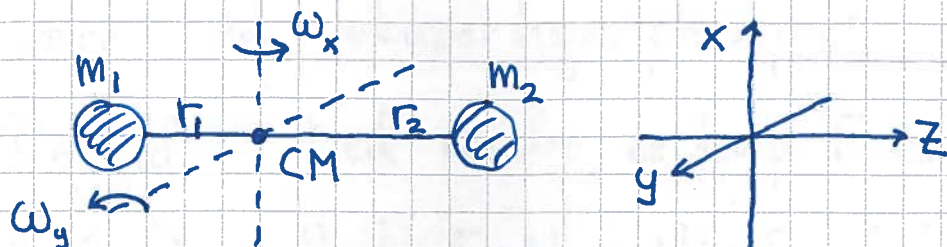
Gjelder i klassisk fysikk, men ikke uten videre når krantemekanikk er påkrevd.

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:

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

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

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

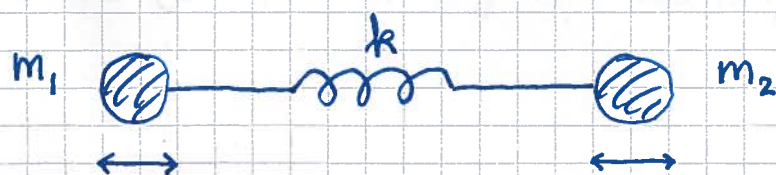
$$\Rightarrow K_{\text{rot}}^{(l)} = \frac{L^2}{2 I_0} = \frac{l(l+1) \hbar^2}{2 I_0} = 0, \frac{\hbar^2}{I_0}, \frac{3\hbar^2}{I_0}, \dots$$

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 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,

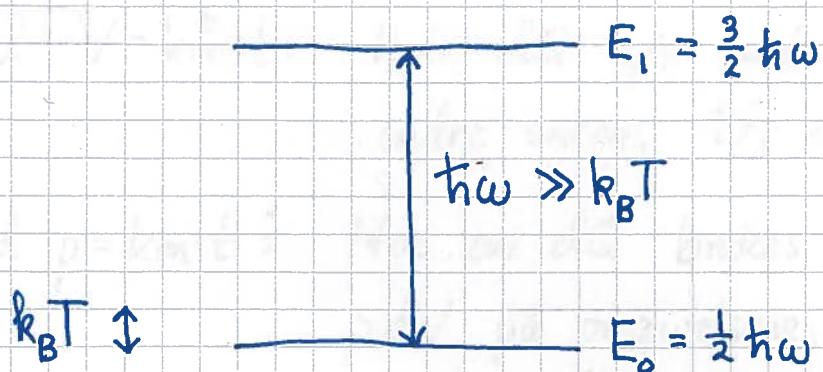
$$\langle K_{\text{vib}} \rangle + \langle U_{\text{vib}}^{\text{pot}} \rangle = 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T = k_B T$$

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

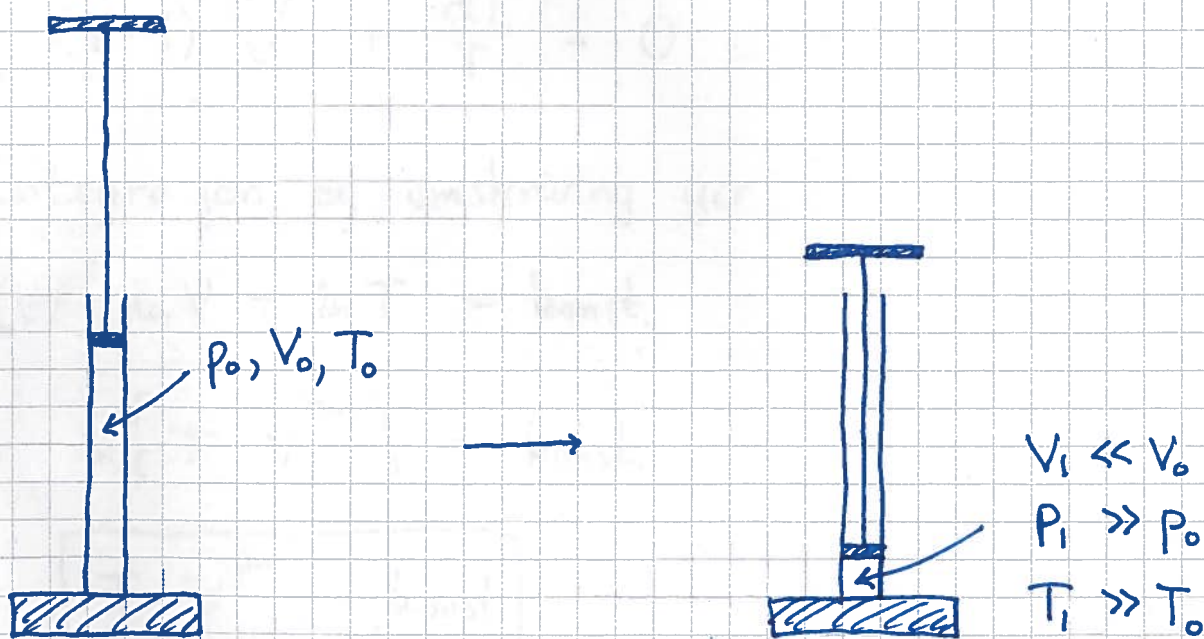
Adiabatiske prosesser [YF 19.8; LHL 15.3] (141)

= 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

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

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

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

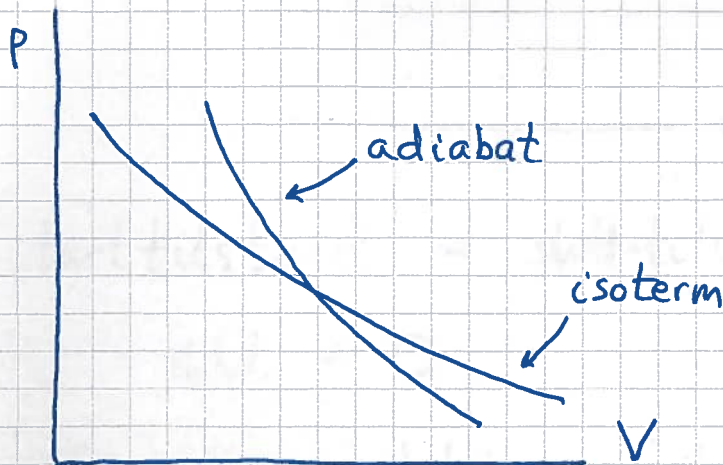
$$\text{Eliminasjon av } T = pV/nR \Rightarrow \boxed{p \cdot V^{\gamma} = \text{konst}}$$

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

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.)

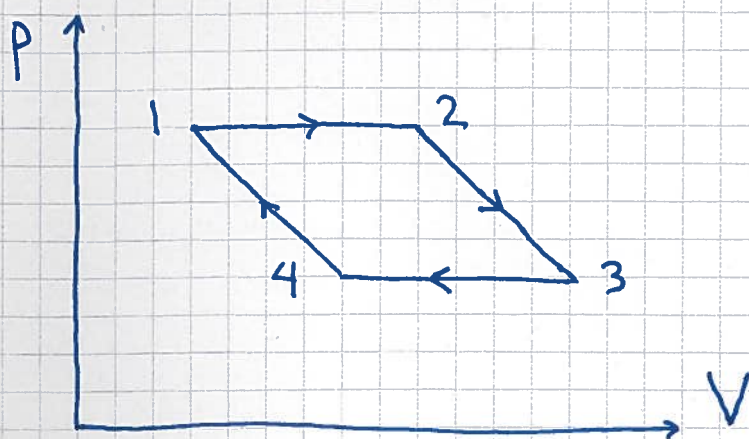
(Generelt : $\gamma = (f+2)/f$ med f = antall
kvadratiske frihetsgrader, ved aktuell temperatur)

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 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$

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

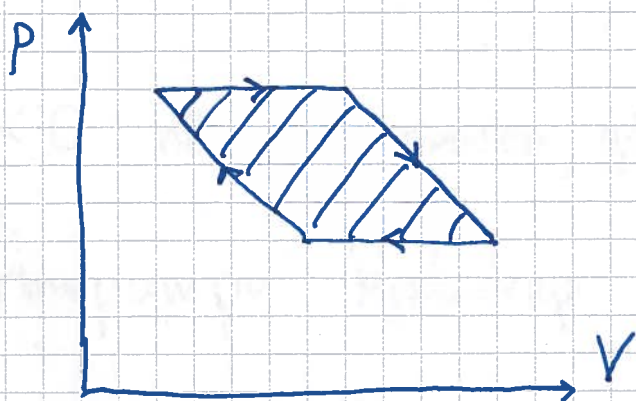
W_{341} = arbeid utført på systemet ved kompresjonen $3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$

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

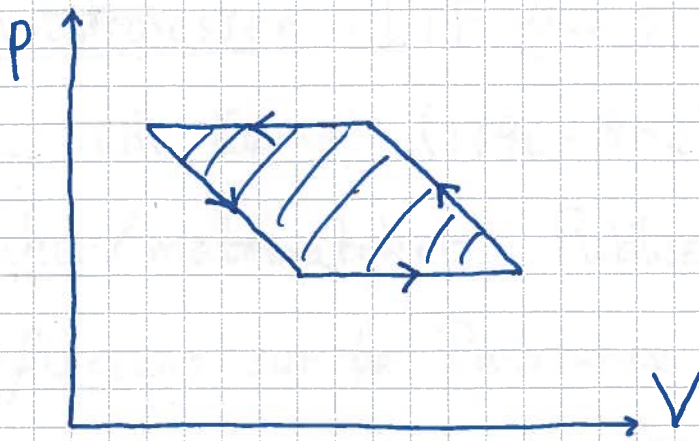
Netto arbeid utført av systemet pr syklus:

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

= 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").

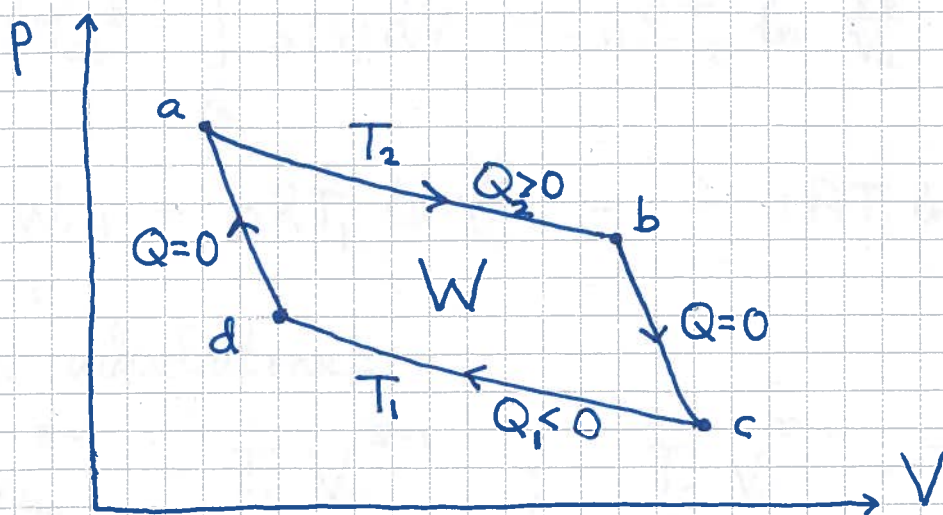
Starten på termodynamikk som vitenskap.

- 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:

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

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

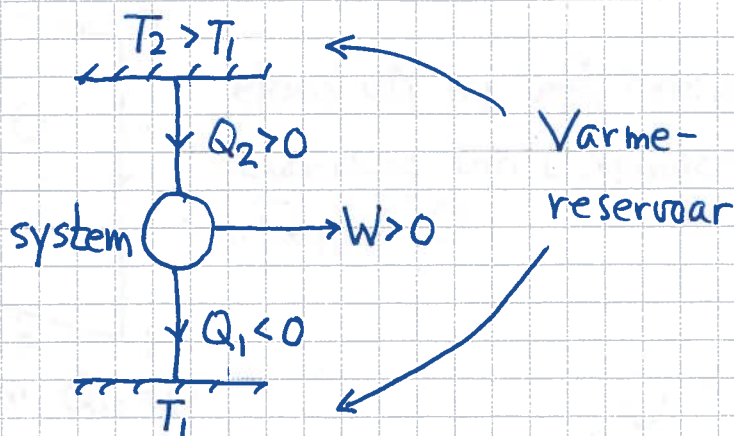
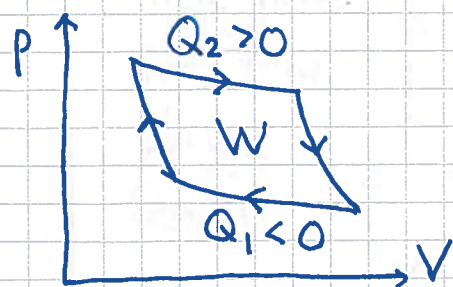
$$\Rightarrow \boxed{\eta_c = 1 - \frac{T_1}{T_2}} \quad \text{Carnotprosessens virkningsgrad}$$

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)

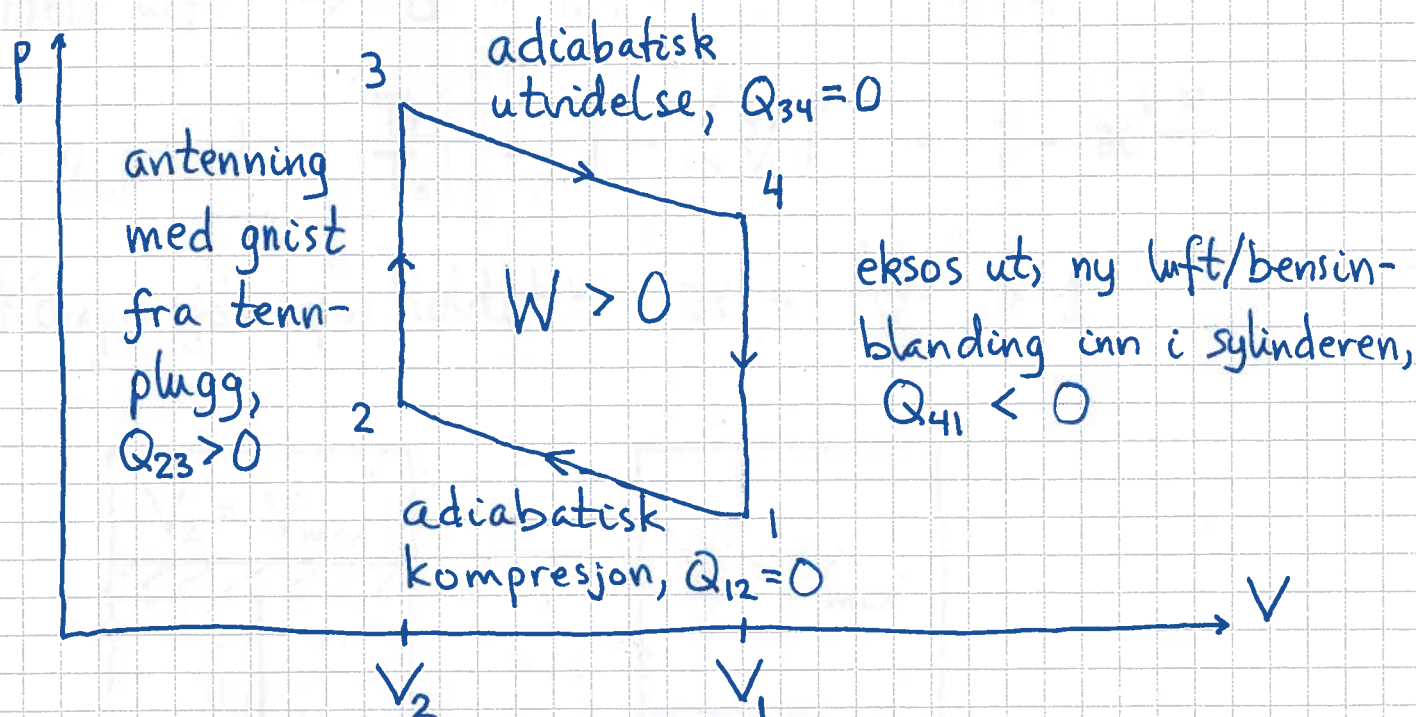
Nytte: Netto utført arbeid W

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 $3 \rightarrow 4$:

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

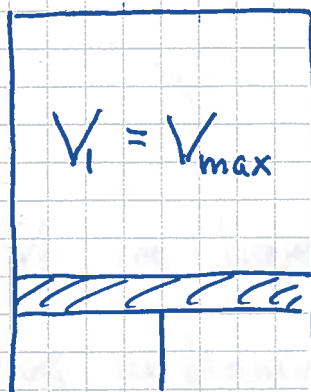
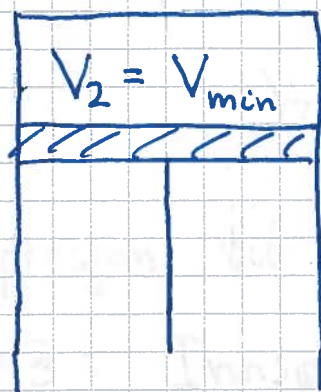
$$\text{Dessuten: } T_4/T_3 = (V_2/V_1)^{\gamma-1}$$

(152)

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

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

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



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

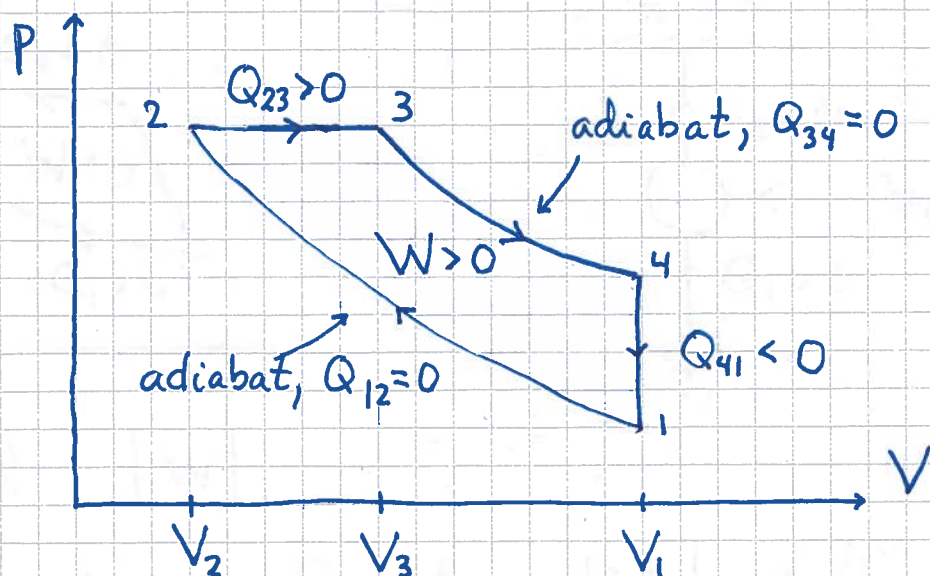
$$\Rightarrow \eta_0 < 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}, \quad \text{som ville ha v\ae rt}$$

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).

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

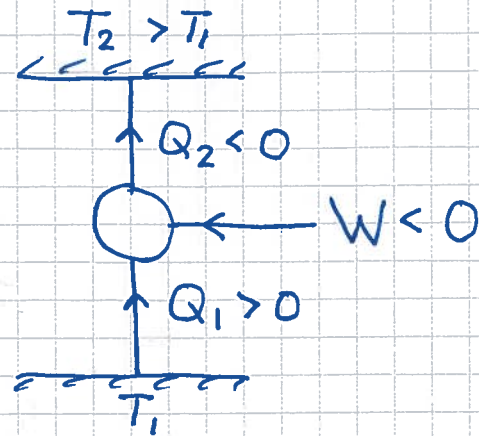
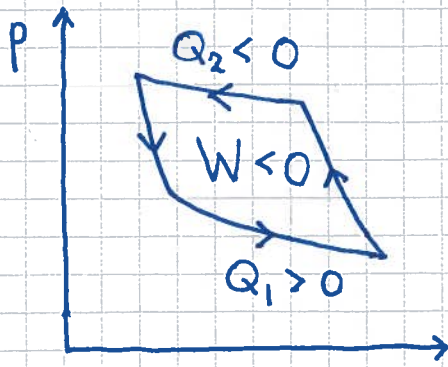
$$\Rightarrow \eta_D = \dots = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \cdot \frac{(V_3/V_2)^{\gamma} - 1}{\gamma (V_3/V_2 - 1)}$$

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

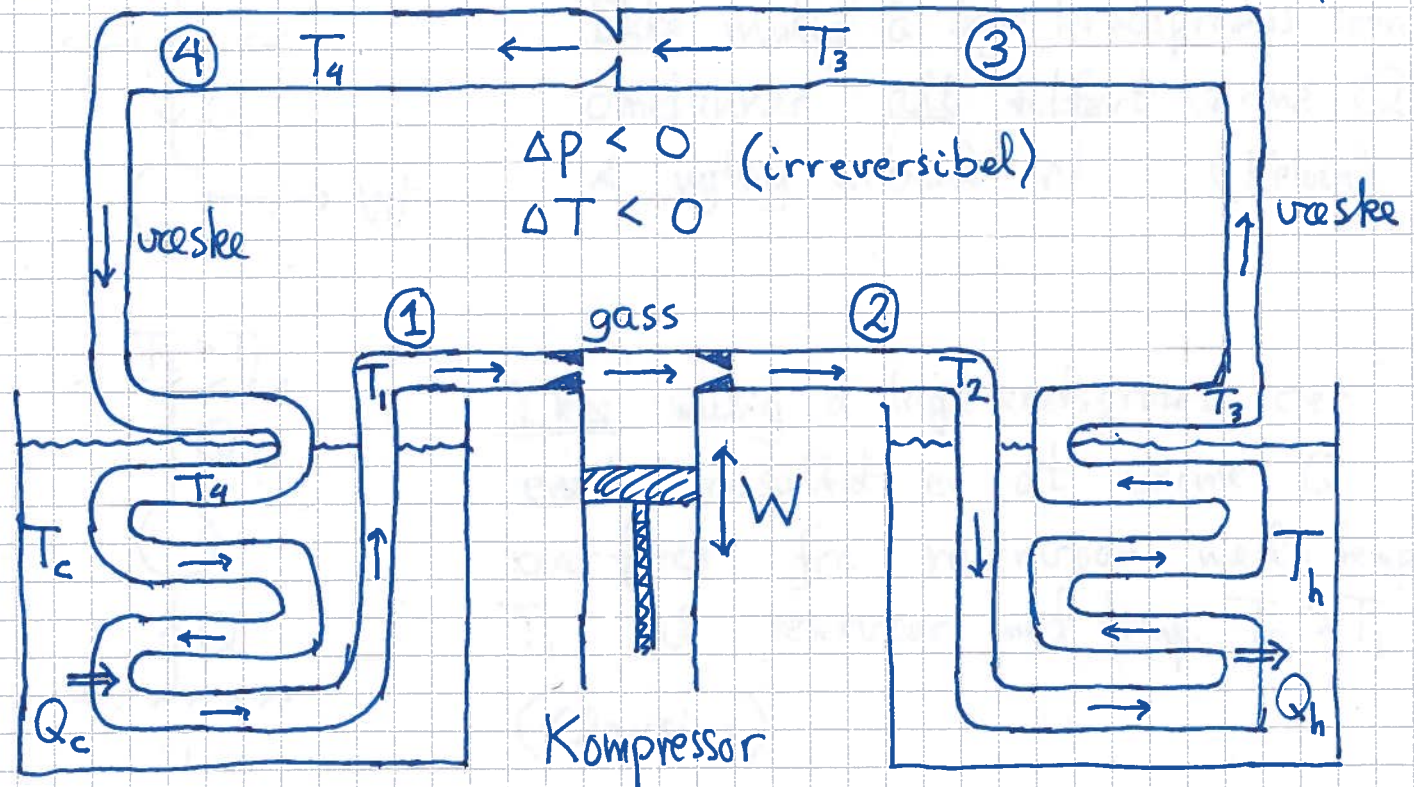
Varmepumpe: $\epsilon_V = \left| \frac{Q_2}{W} \right|$

Teoretiske max-verdier oppnås med reversibel Carnotprosess:

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

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

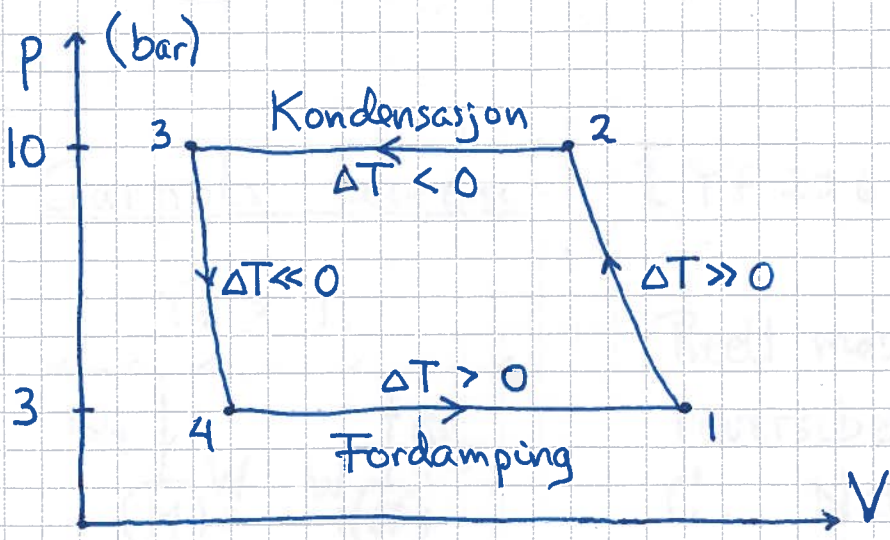
Demo :
 Lavt trykk (3 bar) Reduksjonsventil Høyt trykk (10 bar)



Fordamping (koking)
 $Q_c > 0$

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

Kondensasjon
 $Q_h < 0$

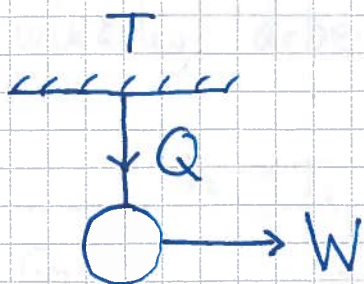


Kjølemedier : R134a $C_2H_2F_4$ (1,1,1,2)-tetrafluoretan
 R600a C_4H_{10} isobutan
 R744 CO_2

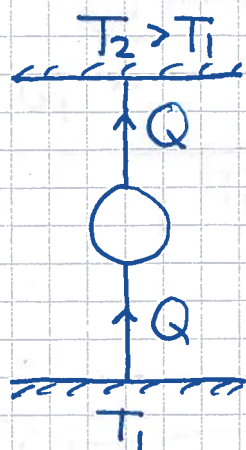
Termodynamikkens 2. lov

[YF 20 ; LHL 16,17]

(156)



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

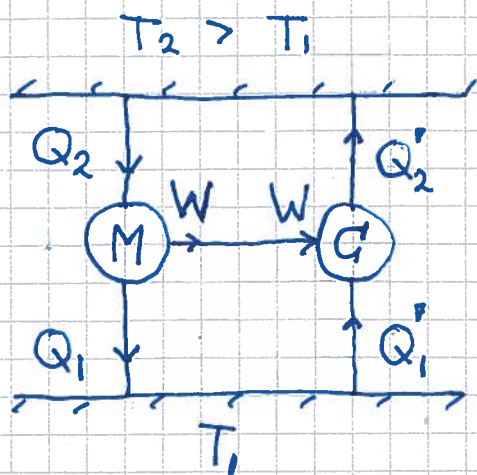


Ikke mulig å lage kretsprosess der eneste resultat er at varme Q overføres fra reservoar med temp. T_1 til reservoar med temp. $T_2 > T_1$ (Clausius)

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

Carnots teorem

[YF 20.6 ; LHL 16.2]

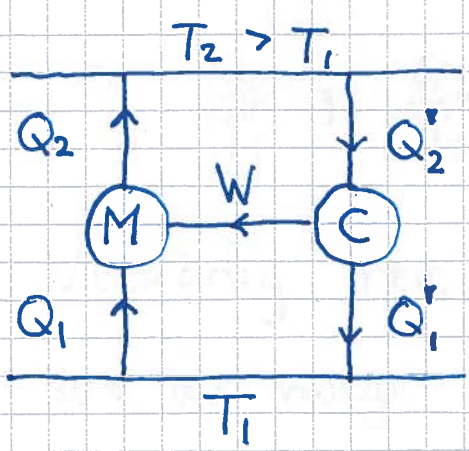


Reell maskin M driver reversibel Carnot-kjølemaskin C . Nettoeffekt: Kun overføring av varme mellom varme-reservoar 1 og 2.

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):

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

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

og $\eta_M \leq \eta_c$ (s. 156)

=>

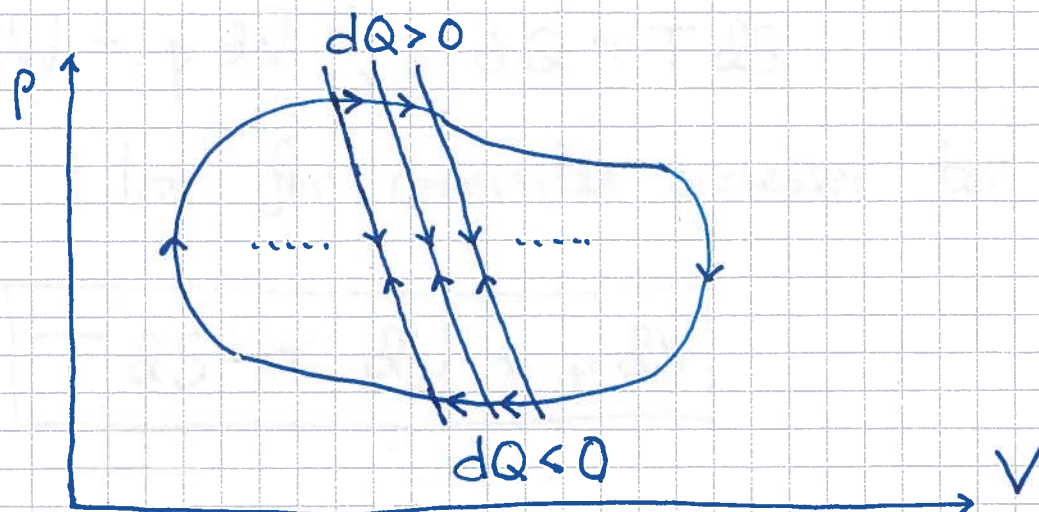
Alle reversible Carnot-maskiner har optimal
virkningsgrad $\eta_c = 1 - T_1/T_2$,
uavhengig av ~~en~~ arbeidssubstans

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

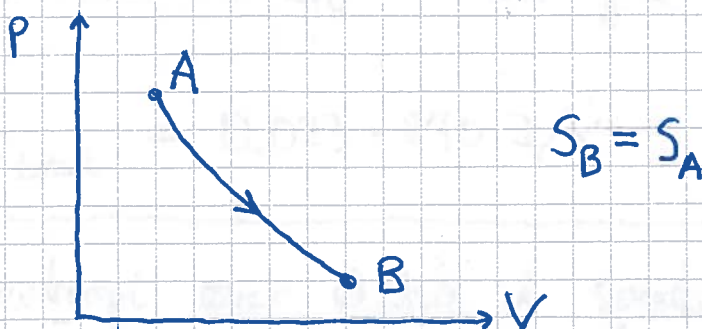
$$T dS = dU + p dV$$

Isentropisk prosess

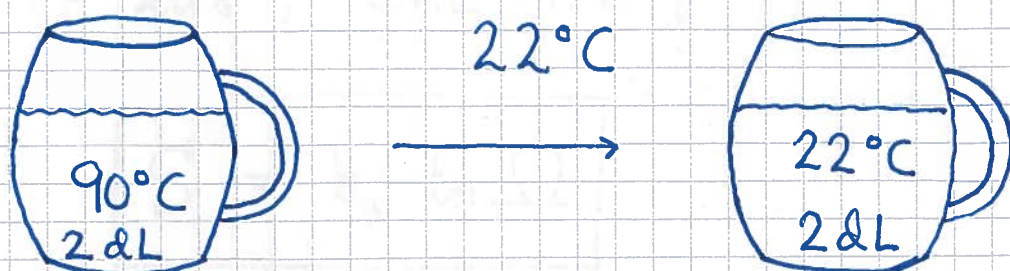
= reversibel adiabatisk prosess

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

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



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

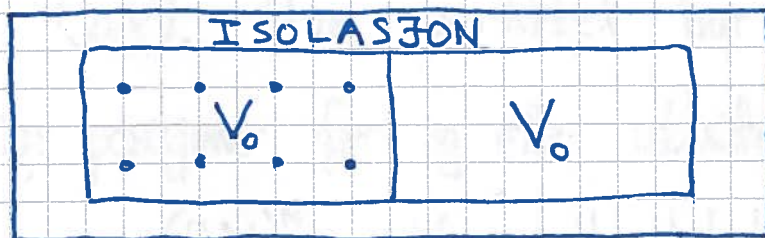
[YF 20.8 ; LHL 17.11]

$$S = k_B \ln \Omega$$

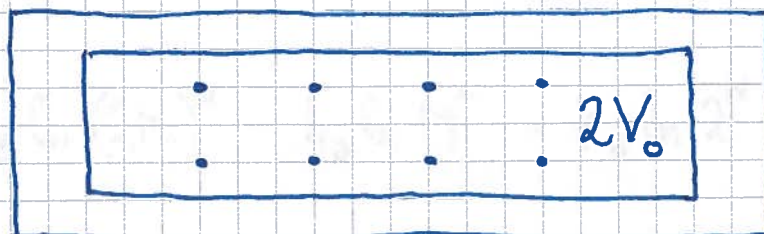
Ω = antall ulike mikrotilstander som alle er konsistente med den gitte makrotilstand

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]

Likevekt 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:

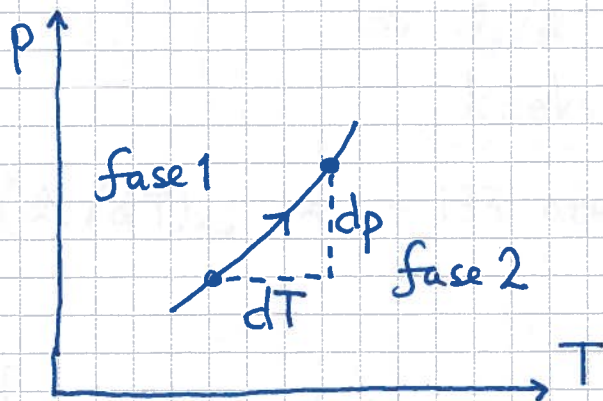
$$dG = \underbrace{dU + p dV - T dS}_{=0} + V dp - S dT$$

$$= V dp - S dT$$

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

G er Gibbs fri energi

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



$$dG_1 = dG_2$$

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

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

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

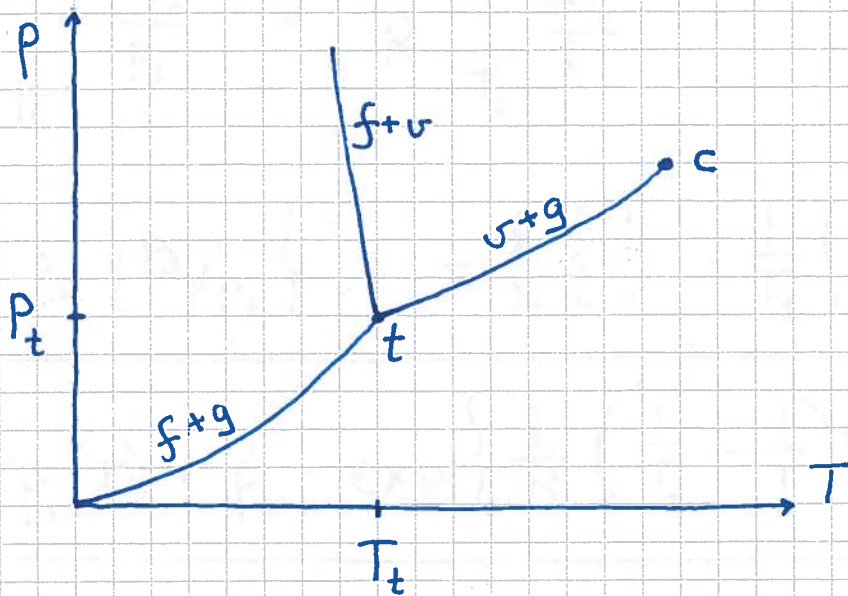
Dvs, stigningstallet dp/dT til koeksistenslinjene er bestemt av faseovergangens latente varme L , temp. T , og volumendringen ΔV .

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:

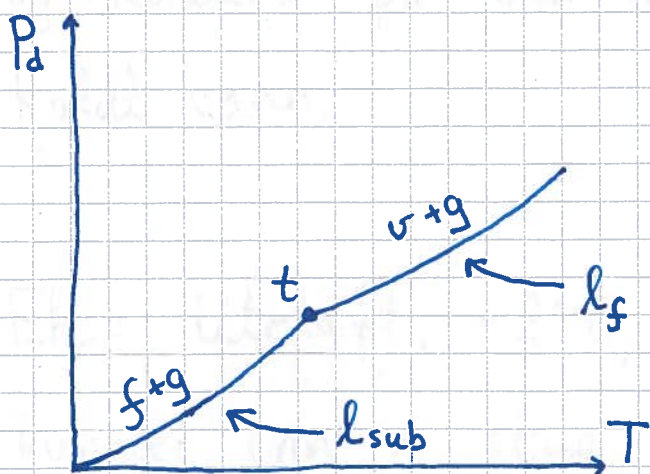
$$T_t = 273.16 \text{ K}, \quad p_t \approx 612 \text{ Pa}$$

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

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

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

Damptrykk-
kurvene



$$T > T_t:$$

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

$$T < T_t:$$

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

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.