

29.01.13

Fra sist:

(20)

Rep. fra sist.

1. lov (energibevarelse brukt på systemet):

$$Q = \Delta U + W, \text{ ert. } dQ = dU + dW \text{ på differensiell form}$$

 W = arbeid utført av systemet

$$\text{Reversibelt arbeid: } W = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV$$

 Q = varme tilført fra omgivelsene ΔU = endring i systemets indre energi; $U = U(T, V)$ For ideell gass: kun kinetisk energi E_k bidrar til U

$$\Rightarrow U = U(T) \quad (\text{uavh. av } V)$$

Hvis punktpartikler: ingen indre frihetsgrader i en partikkel (eller atomer)

$$\Rightarrow E_k = E_k^{\text{trans}} = \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2$$

Hvis molekyler:

$$E_k = E_k^{\text{trans}} + E_k^{\text{rot}} + E_k^{\text{vib}}$$



translasjon



rotasjon



vibrasjon

U er prop. med N , dvs ekstensiv størrelse, men kan definere $u = U/N$ = indre energi pr molekyl (intensiv størrelse)

Energienheter:

$$[U] = [Q] = [W] = \text{J (joule) i SI}$$

1 cal (kalori) = påkrevd energi for å øke T fra 14.5 til 15.5 °C i 1 gram vann ved $p = 1 \text{ atm.}$

$$= 4.184 \text{ J}$$

$$1 \text{ kcal/mol} = 1000 \cdot 4.184 \text{ J} / 6.022 \cdot 10^{23} \text{ partikler}$$

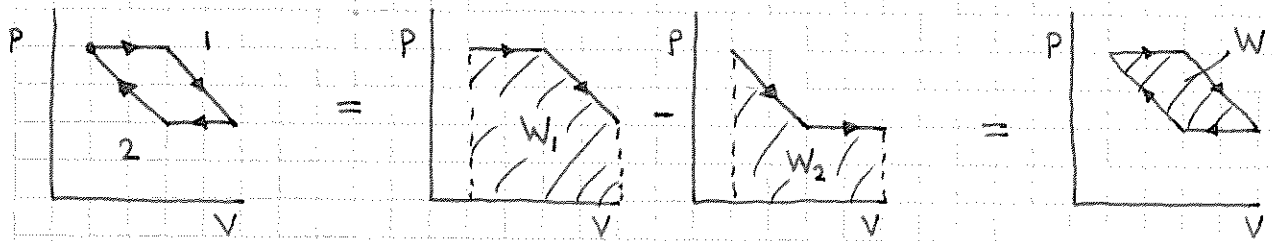
$$= 6.948 \cdot 10^{-21} \text{ J (pr partikkel)}$$

$$= 43.4 \text{ meV (---)} \quad (---)$$

2.5 Kretsprosesser. Adiabatisk prosess [LHL 15.1, YF 19.4+5] (21)

Kretsprosess: prosess som starter og slutter i samme tilstand

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



Dvs: Arbeid pr omløp (syklus) = omsluttet areal i pV -planet
(med klokka $\Rightarrow W > 0$, positivt arbeid utført av systemet)

Adiabatisk prosess: prosess med varmeisolerert system

$$\Rightarrow Q = 0 \quad (\text{ingen varmeutveksling med omgivelsene})$$

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

(så her blir W uavh. av veien, da ΔU er det)

2.6 Varmekapasitet [LHL 15.2, YF 17.5, 19.7]

$$C = \frac{dQ}{dT} = \text{tilført varme pr temperaturendring}$$

(stor $C \Rightarrow$ mye varme kreves for å gi en viss ΔT)

C avhenger av prosessen (siden dQ gjør det),
dvs hvordan vi tilfører varme til systemet

Vanlige prosesser: ved konstant volum, eller
ved konstant trykk

Med $V = \text{konst}$:

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

siden $dW = p dV = 0$

$U = U(T, V)$

Med $p = \text{konst}$:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{dU + p dV}{dT} \right)_p$$

hvis $dW = p dV$ (reversibelt arbeid)

- Har alltid $C_p > C_V$ (selv om $dV/dT < 0$ i noen tilfeller, f.eks. vann mellom 0°C og 4°C)

- $[C] = \text{J/K}$

- C er prop. med N , ert. $n = N/N_A$, ert. massen M

$\Rightarrow$ ofte hensiktsmessig med "spesifikk varmekap.":

$$c = C/M = \text{varmekap. pr masseenhet}, [c] = \text{J/kg}\cdot\text{K}$$

$$c_m = C/n = \text{varmekap. pr mol (molar varmekap.)}$$

$$[c_m] = \text{J/mol}\cdot\text{K}$$

2.7 Differansen $C_p - C_V$ [LHL 15.2, YF 19.7]

Væsker og faste stoffer: liten ΔV ved oppvarming $\Rightarrow C_p \approx C_V$

Gasser: betydelig ΔV ved oppvarming $\Rightarrow C_p$ betydelig større enn C_V

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

setter $p = \text{konst.}$, dividerer med dT og bruker $\left(\frac{dV}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$:

$$\underbrace{\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p}_{C_p} = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_v} + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\Rightarrow C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \left(\text{som gjelder generelt}\right)$$

For ideell gass: $U = U(T) \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{NkT}{p} \right) = \frac{Nk}{p} = \frac{V}{T} \Rightarrow p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = nR \quad (= Nk)$$

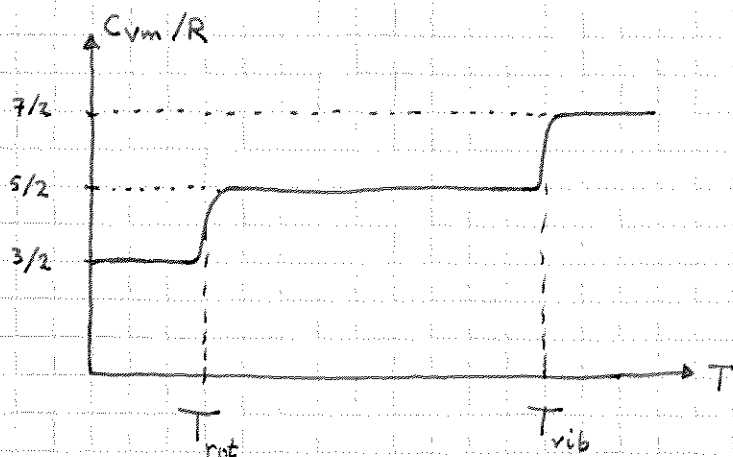
Dvs:

$$C_p - C_v = nR ; \quad c_{pm} - c_{vm} = R$$

Ekperimentelt (ved romtemp.):

	c_{pm}/R	c_{vm}/R	$(c_{pm} - c_{vm})/R$
Ar	2.52	1.52	1.00
N ₂	3.49	2.49	1.00

Temp. avhengighet for 2-atomige gasser:



	T_{rot}	T_{vib}	(K)
O ₂	2.1	2230	
N ₂	2.9	3340	
H ₂	85.4	6210	

Fascinerende!?

Forklares senere!

Ved romtemperatur:

(24)

Atomære gasser: $C_{vm} = \frac{3}{2} R$, $C_{pm} = \frac{5}{2} R$, $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$

2-atomige "": $C_{vm} = \frac{5}{2} R$, $C_{pm} = \frac{7}{2} R$, $\gamma = \frac{7}{5} = 1.40$

Metaller: $C_m \approx 3R$ (Dulong-Petits lov)

Vann: $C_m = (1 \text{ cal/g} \cdot \text{K}) \cdot (18 \text{ g/mol}) \cdot (4.184 \text{ J/cal}) = 75.3 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \approx 9R$

(dvs vann har høy varmekap., mye varme trengs for å øke T)

2.8 Latent varme [LHL 13.2, YF 17.6]

Smelting av is: $\text{Is, } 0^\circ\text{C} \xrightarrow{\Delta Q} \text{Is+vann, } 0^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 0$)

Fordamping av vann: $\text{Vann, } 100^\circ\text{C} \xrightarrow{\Delta Q} \text{Vann+damp, } 100^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 0$)

Dette er eksempler på faseoverganger. Varme (ΔQ) tilføres uten at temperaturen endres ($\Delta T = 0$). Fra def. av varmekap. har vi da $Q \rightarrow \infty$ når is varmes opp og $T_{is} \rightarrow 0^\circ\text{C}$, evt. når vann varmes opp og $T_{vann} \rightarrow 100^\circ\text{C}$.

Smeltevarme, is: $L_{sm} \approx 80 \text{ cal/g}$
Fordampingsvarme, vann: $L_s \approx 540 \text{ cal/g}$ } (ved $p = 1 \text{ atm}$)

(Sublimasjon: fast stoff $\rightarrow$ gass. Eks: CO_2 , "tørres")

Fellesnavn: Latent varme $\Rightarrow$ symbolet L

Latent varme går med til

1. å gjøre arbeid mot det ytre trykket (ved fordamping og sublimasjon; som regel liten ΔV ved smelting, til og med negativ ΔV noen ganger)
2. å øke avstanden mellom molekylene/atomene i systemet. Dermed økes systemets indre potensielle energi uten at indre kinetisk energi endres, slik at T kan forbli konstant.

31.01.13

2.9 Adiabatiske prosesser [LHL 15.3, YF 19.8]

(25)

Med ideell gass er $pV = \text{konst.}$ i isotherm prosess ($dT = 0$),
 $TV^{-1} = \text{konst.}$ i isobar prosess ($dp = 0$), og $TP^{-1} = \text{konst.}$ i
 isokor prosess ($dV = 0$).

Hva er konstant for ideell gass og adiabatisk prosess ($dQ = 0$)?



$$dQ = 0$$

$$1.\text{lor} \Rightarrow 0 = dU + p dV$$

$$dU = C_V dT$$

$$p dV = \underbrace{\frac{nRT}{V}}_{=p} dV = \underbrace{(C_p - C_V)}_{=nR} T \frac{dV}{V} = C_V \underbrace{(\gamma - 1)}_{=C_p/C_V} T \frac{dV}{V}$$

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

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

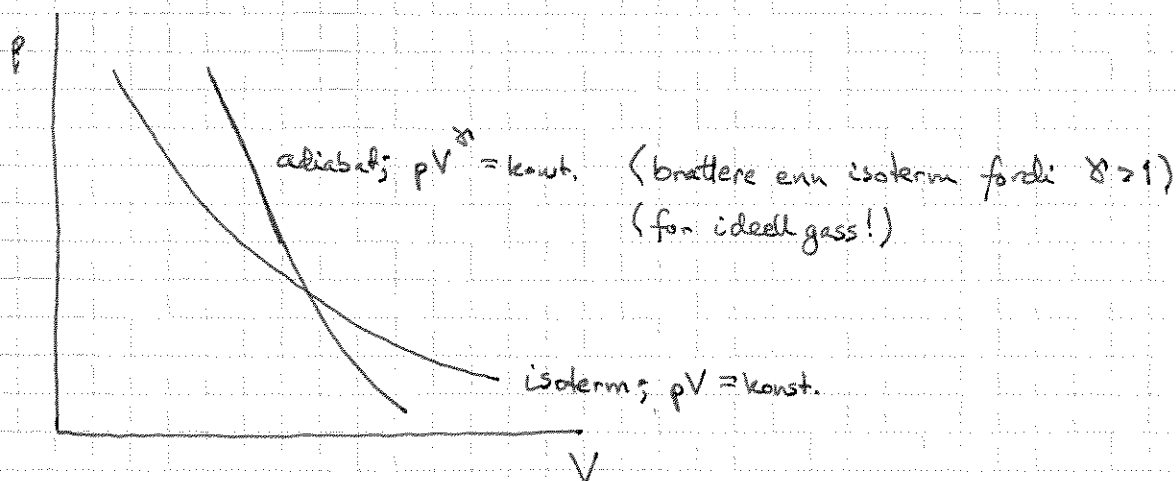
$$\Rightarrow \boxed{T \cdot V^{\gamma-1} = \text{konst.}}$$

Bruk av $pV = nRT$ og eliminasjon av hvor T og V gir

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

og

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



$$\boxed{H = U + pV} = \text{systemets entalpi (en tilstandsfunksjon)}$$

$$\text{Endring i } H: \quad dH = \underbrace{dU + p dV}_{\delta Q} + V dp$$

$$\Rightarrow \text{1. lov: } \delta Q = dH - V dp \quad \text{eller} \quad \delta Q = dU + p dV$$

$$\Rightarrow \delta Q = dH \quad \text{når } p = \text{konst. (} dp = 0 \text{)}$$

$$\delta Q = dU \quad \text{når } V = \text{konst. (} dV = 0 \text{)}$$

$$\Rightarrow C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (\text{med } H = H(T, p))$$

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (\text{med } U = U(T, V))$$

Mange eksperimenter gjøres med konstant trykk (f.eks. kjemiske reaksjoner), og da er tilført varme lik endringen i systemets entalpi: $\Delta Q = C_p \cdot \Delta T = \Delta H$

Prosesser med $H = \text{konst.}$ kalles isentalpiske.

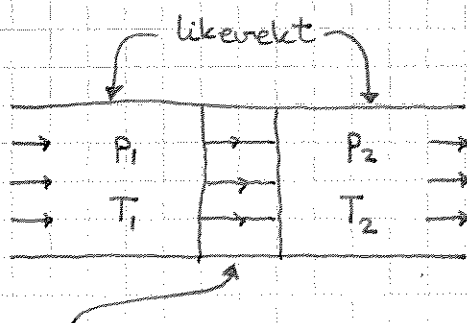
U og H er eksempler på termodynamiske potensialer.

(To til kommer senere.)

2.11 Joule-Thomson-effekten [LHL 17.8]

(27)

- temperaturrendring ved irreversibel, adiabatisk og isentalpisk utvidelse av gass
- Joule og Thomson (= Kelvin) ca 1850-60 : JT-eksperimentet



porøs plugg (evt. dyse, "nozzle"),

irreversibelt trykkfall,

$$\Delta P = P_2 - P_1 < 0$$

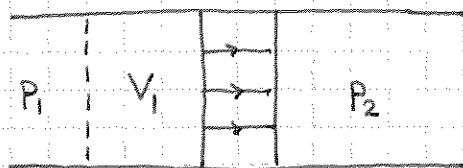
Varmeisoleert : $Q = 0$

Gass presses gjennom dyse.

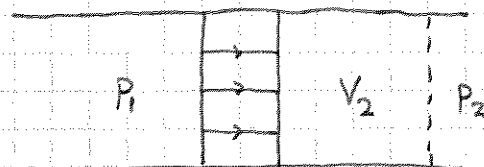
For gitt P_1, T_1, P_2 ,

hva blir T_2 ?

Velger systemet : gass med volum V_1 på venstre side som utvides til volum V_2 på høyre side



starttilstand



slutt-tilstand

Arbeid utført ~~av~~ gassen :

$$W = \int_{V_1}^0 P_1 dV + \int_0^{V_2} P_2 dV = -P_1 V_1 + P_2 V_2$$

Endring i gassens indre energi :

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

1. lov gir da : $0 = Q = \Delta U + W =$ (28)

↑
adiabatisk

$U_2 - U_1 + p_2 V_2 - p_1 V_1$

$$\Rightarrow U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1$$

$$\Rightarrow \underline{H_2 = H_1} \quad \text{Dvs: prosessen er isentalpisk}$$

Endring i T:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H dp + \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_p dH \stackrel{dH=0}{=} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H dp$$

$$\Rightarrow \text{JT-koeffisienten, } \mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H, \text{ bestemmer}$$

$$\Delta T \text{ for gitt } p_1, p_2 \text{ og } T_1$$

Ideell gass : $\mu_{JT} = 0$ (utledes senere!)

Reelle gasser : $\mu_{JT} < 0$ for høye T ($\Rightarrow \Delta T > 0$)

$\mu_{JT} > 0$ for lave T ($\Rightarrow \Delta T < 0$)

Eks: N_2 , 1 atm : $\mu_{JT}(348^\circ\text{C}) = 0 \Rightarrow$ avkjøling ved romtemp.

H_2 , — " — : $\mu_{JT}(-73^\circ\text{C}) = 0 \Rightarrow$ oppvarming — " —

Anvendelser : Kompressorkjøleskap (ert. varmepumper)

Produksjon av "flytende gass"

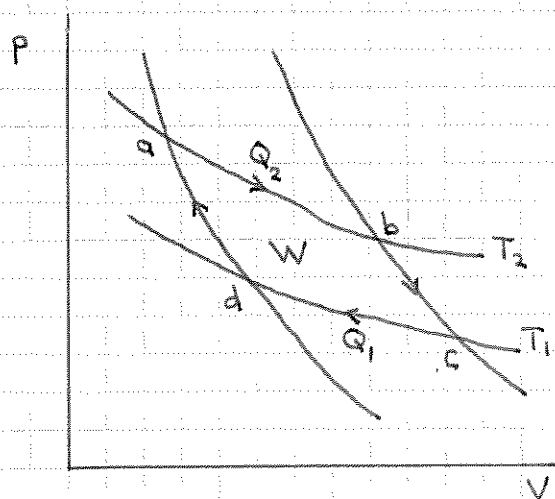
(LPG : "liquefied petroleum gas")

2.12 Carnot-prosessen [LHL 15.4, YF 20.6]

(29)

[Sadi Carnot, 1796-1832, fransk ingeniør under den industrielle revolusjon]

Reversibel kretsprosess, 2 adiabater + 2 isotermner:



$a \rightarrow b$: isoterm utvidelse ved T_2 , $Q_2 > 0$

$b \rightarrow c$: adiabatisk — fra T_2 til T_1 , $Q = 0$

$c \rightarrow d$: isoterm kompresjon ved T_1 , $Q_1 < 0$

$d \rightarrow a$: adiabatisk — fra T_1 til T_2 , $Q = 0$

Virkningsgrad: $\eta = \frac{\text{netto arbeid ut}}{\text{tilført varme}} = \frac{W}{Q_2}$

$$\oint dU = 0 \Rightarrow Q = W \Rightarrow Q_2 + Q_1 = W$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \quad (< 1 \text{ da } Q_1 < 0)$$

Anta ideell gass $\Rightarrow \Delta U = 0$ langs isotermene

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

$$Q_1 = W_{cd} = \int_{V_c}^{V_d} p dV = nRT_1 \ln \frac{V_d}{V_c}$$

Adiabatene $b \rightarrow c$ og $d \rightarrow a$: $T \cdot V^{\gamma-1} = \text{konst.}$

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

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

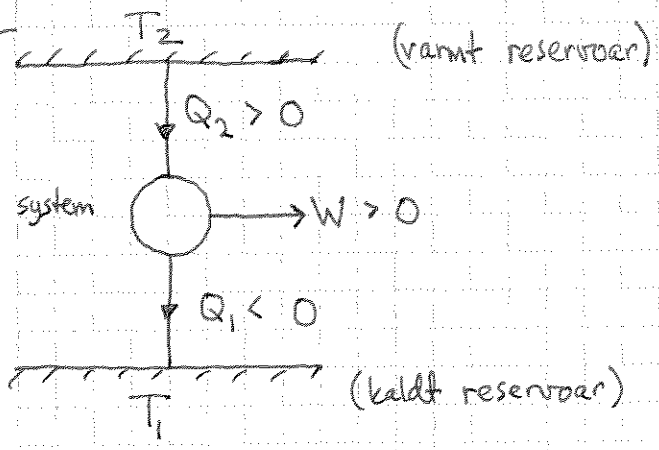
$$\Rightarrow Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_a}{V_b} = \underbrace{\left(-nRT_2 \ln \frac{V_b}{V_a}\right)}_{-Q_2} \cdot \frac{T_1}{T_2} = -\frac{T_1}{T_2} Q_2$$

$$\Rightarrow W = Q_2 + Q_1 = Q_2 \left(1 - T_1/T_2\right)$$

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

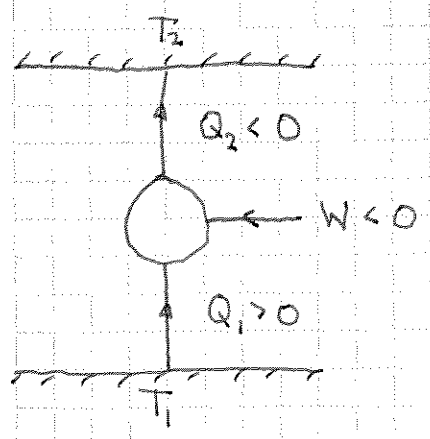
virkn.grad for Carnot-prosess, her med ideell gass, men gjelder generelt (uavh. av "arbeidssubstans")

Ikke tatt på tårn; les selv!



Varmekraftmaskin: Tilfører varme, Q_2 , for å få utført arbeid, W

Reversert prosess:



Kjøleskap: Gjør arbeid på systemet og trekker varme, Q_1 , ut av det kalde reservoaret.

Varmepumpe: ute = reservoar ved T_1
inne = " " " T_2

[Varmereservoar: $T \approx \text{konst.}$ selv med tilførsel av varme
 $\Rightarrow$ må være stort, dvs så stor C at $\Delta T \approx \Delta Q/C \approx 0$]