

20.01.14

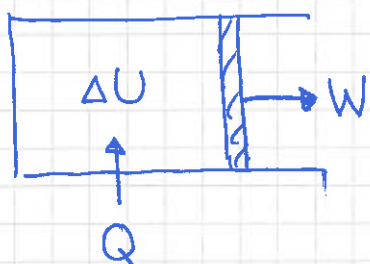
2.4 Varmer og 1. lov [LHL 15; YF 19.4]

(18)

1. lov: Varmer er energitransport pga temperaturforskjeller

(F.eks. varmeledning og stråling.)

Siden andre former for energioverføring er arbeid, har vi pga energibevarelse:



$$Q = \Delta U + W$$

↑ ↑ ↑
tilført varme endring i indre energi utført arbeid

For små endringer:

$$dQ = dU + dW$$

ders Q (og W) er prosessvariable, ikke tilstandsfunksjoner, og dQ (og dW) er ikke totale differensialer

Enheter: $[U] = [Q] = [W] = \text{J}$ (SI)

Mye brukt (spesielt for varme):

$$\begin{aligned} 1 \text{ cal (kalori)} &= \text{energimengde som øker } T \text{ fra } 14.5 \text{ til } 15.5^\circ\text{C} \\ &\quad \text{i } 1 \text{ gram } \text{H}_2\text{O} \text{ ved } p = 1 \text{ atm.} \\ &= 4.184 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\text{Kjemihere: } 1 \text{ kcal/mol} = 1000 \cdot 4.184 \text{ J} / N_A \approx 6.95 \cdot 10^{-21} \text{ J} \approx 43.4 \text{ meV}$$

(pr partikkel)

2.5 Kretsprosesser. Adiabatiske prosesser [LHL 15.1; YF 19.4+19.5] (19)

En kretsprosess starter og ender i samme tilstand.

$$\Rightarrow \Delta U = 0 \text{ og } Q = W \text{ for kretsprosess}$$

Arbeid pr syklus = omsluttet areal i pV -planet:



Omløp med klokka $\Rightarrow W > 0$; positivt arbeid utført av systemet

En adiabatisk prosess er en prosess der varme ikke utveksles mellom system og omgivelser, $Q = 0$.

1. lov gir da: $\Delta U = -W$

2.6 Varmekapasitet [LHL 15.2; YF 17.5, 19.7]

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

$\Rightarrow \Delta Q = C \Delta T$, dvs at legeme med stor varmekapasitet

C krever stor varmemengde ΔQ tilført for å gi ønsket ΔT

Siden dQ avhenger av prosessen (dvs hvordan varme tilføres), må også C avhenge av prosessen.

Med $V = \text{konst}$:

(20)

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (\text{da } dW = 0)$$

Med $p = \text{konst}$:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{dU + p dV}{dT} \right)_p \quad \left(\begin{array}{l} \text{hvis reversibelt arbeid} \\ dW = p dV \end{array} \right)$$

- Kan ha $dV/dT < 0$ (j f vann!), men har alltid $C_p > C_V$
 - Enhet: $[C] = J/K$
 - C er prop. med stoffmengden (N , evt. massen M)
- $\Rightarrow$ hensiktsmessig med spesifikk varmekapasitet:

$$c = C/M = \text{varmekap. pr masseenhet} \quad (J/kg \cdot K)$$

$$c_m = C/n = \text{---} \text{---} \text{---} \text{ mol} \quad (J/mol \cdot K)$$

(= molar varmekap.)

2.7 $C_p - C_V$

[LHL 15.2 ; YF 19.7]

$$dQ = dU + p dV \quad (\text{1. lov med rev. arbeid } dW = p dV)$$

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

$$\Rightarrow \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \left(\text{da } \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right)$$

ders:

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

Væsker, faste stoffer: $\partial V / \partial T$ liten $\Rightarrow C_p \approx C_v$ (21)

Gasser: $\partial V / \partial T$ "betydelig"

Ideell gass: $\partial U / \partial V = 0$, $\partial V / \partial T = \partial (nRT/p) / \partial T = \frac{nR}{p} = \frac{V}{T}$

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

Exp, reelle gasser (wikipedia): (25°C, 1 atm)

	(J/mol·K)		
	C_{pm}	C_{vm}	$C_{pm} - C_{vm}$
Ar	20.786	12.472	8.314
He	20.786	12.472	8.314
Ne	20.786	12.472	8.314
N ₂	29.12	20.8	8.32
O ₂	29.38	21.0	8.38
CO ₂	36.94	28.46	8.48
Vanddamp, 100°C	37.47	28.03	9.44

Dvs: Atomære gasser: $C_{vm} \approx \frac{3}{2} R$

2-atomige " " : $C_{vm} \approx \frac{5}{2} R$

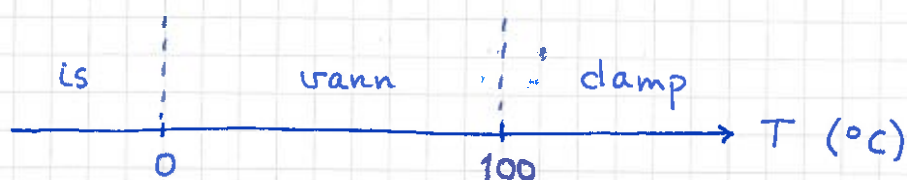
Exp, metaller (wikipedia): ($C_v \approx C_p$)

	C_{pm} (J/mol·K)
Al	24.2
Cu	24.5
Au	25.4
Fe	25.1
Mg	24.9

Dvs: $C_m \approx 3R$

(Dulong-Petits lov, 1819)

Faseoverganger, f.eks. H_2O :

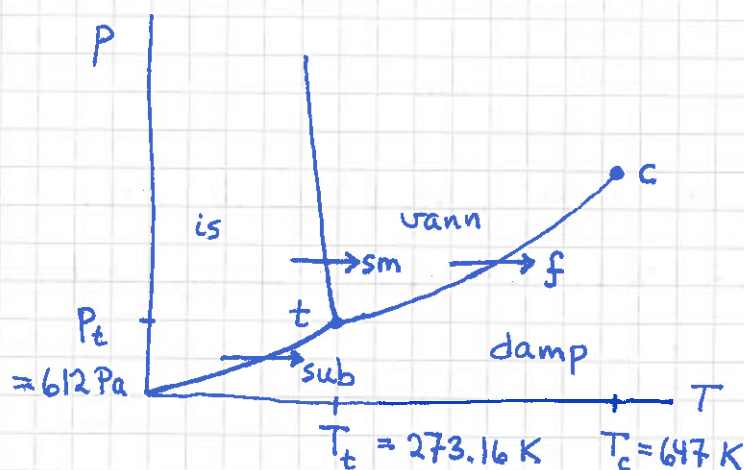


Smelting: $Is, 0^\circ C \xrightarrow{\Delta Q} Is + vann, 0^\circ C$

Fordamping: $Vann, 100^\circ C \xrightarrow{\Delta Q} Vann + damp, 100^\circ C$

Sublimasjon: $Is \xrightarrow{\Delta Q} Is + damp$ (kalde, og tørre omgivelser)

Fasediagram i (p, T) -planet for H_2O :



t = trippelpunkt

c = kritisk punkt

sm: smelting

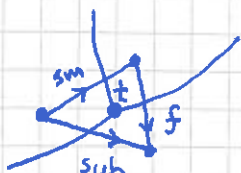
f: fordamping

sub: sublimasjon

(NB: p = partialtrykket pga H_2O)

Nær trippelpunktet:

$L_{sm} \approx 80 \text{ cal/g}$	(smeltevarme)	} Fellesbetegnelse: <u>Latent varme</u>
$L_f \approx 598 \text{ "}$	(fordampingsvarme)	
$L_{sub} \approx 678 \text{ "}$	(sublimasjonsvarme)	

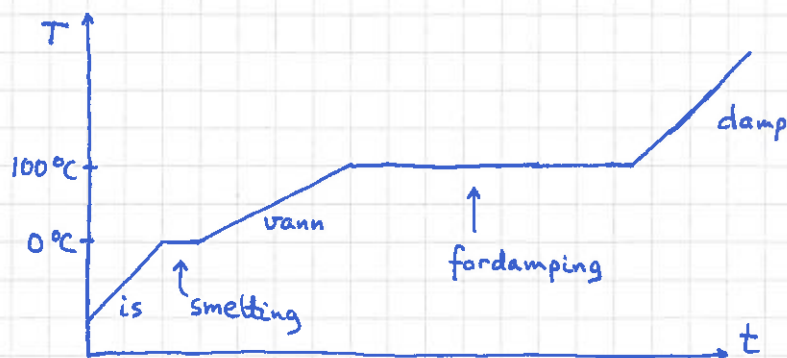


$$L_{sub} = L_{sm} + L_f$$

Eks: Hva blir $T(t)$ når tilført varme pr tidsenhet, $\dot{Q}/dt$, er konstant? (Start med is.)

(23)

Løsn:



$$C_{is} \approx C_{damp} \approx \frac{1}{2} C_{vann}$$

22.01.14

Hva går latent varme med til?

- Arbeid mot ytre trykk (f , sub; $\Delta V_{sm} \approx 0$)
- Øke avstand mellom molekyler, dvs øke indre potensiell energi. (Konstant $T \Rightarrow$ uendret indre kinetisk energi.)

2.9 Adiabatiske prosesser

[LHL 15.3; YF 19.8]

Ser på ideell gass og $\dot{Q} = 0$: $0 = dU + \dot{W}$ (1. lov)

Anta reversibelt arbeid: $\dot{W} = p \cdot dV = nRT dV/V$

Fra s. 21: $nR = C_p - C_v$

Fra s. 20: $dU = C_v dT$

Adiabatkonstanten: $\gamma \stackrel{\text{def}}{=} C_p / C_v$ ($\gamma > 1$)

$$\Rightarrow 0 = C_v dT + \underbrace{(C_p - C_v)}_{= (\gamma - 1) C_v} T dV/V$$

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

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

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

$$T = pV/nR = \text{konst.} \cdot pV$$

$$\Rightarrow pV \cdot V^{\gamma-1} = \text{konst.} \Rightarrow p \cdot V^{\gamma} = \text{konst.}$$

$$V = nRT/p = \text{konst.} \cdot T/p$$

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

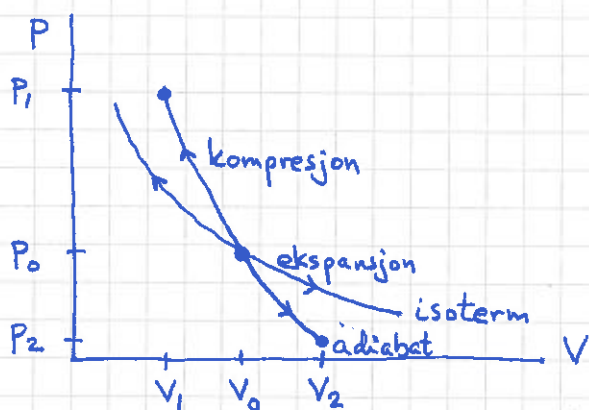
$$\Rightarrow [p^{1-\gamma} T^{\gamma}]^{\frac{1}{1-\gamma}} = \text{konst.} \Rightarrow p \cdot T^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = p \cdot T^{-\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \text{konst.}$$

Oppsummert:

$TV^{\gamma-1} = \text{konst.}$	$pV^{\gamma} = \text{konst.}$	$pT^{-\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \text{konst.}$
---------------------------------	-------------------------------	---

Adiabat,
ideell gass

Adiabat, $pV^{\gamma} = \text{konst.}$, er brattere enn isoterm, $pV = \text{konst.}$, for ideell gass, siden $\gamma > 1$:



$$p_0 V_0^{\gamma} = p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma} = p V^{\gamma}$$

$$\Rightarrow p(V) = p_0 V_0^{\gamma} \cdot V^{-\gamma}$$

Arbeid γ /adiabatisk utvidelse:

$$W = p_0 V_0^{\gamma} \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = p_0 V_0^{\gamma} \frac{V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma}$$

$$= \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-\gamma} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma-1} \quad (> 0)$$

$$\Rightarrow W = \frac{nR \overbrace{(T_1 - T_2)}^{-\Delta T}}{\underbrace{(C_p - C_v)}_{nR} / C_v} = -C_v \Delta T = -\Delta U$$

$$\Rightarrow \Delta U + W = 0 ; \quad \text{OK : 1. lov med } Q=0$$

"Kreasjon" i omgivelser med konstant trykk p :



U = legemets energi

pV = arbeid mot ytre trykk p for å få plass til legemet

Påkrevd energi: $U + pV \stackrel{\text{def}}{=} H = \text{systemets entalpi}$
(en tilstandsfunksjon)

$$dH = d(U + pV) = dU + p dV + V dp = \delta Q + V dp$$

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

Hvis $p = \text{konst}$: $\delta Q = dH$

Hvis $V = \text{konst}$: $\delta Q = dU$

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

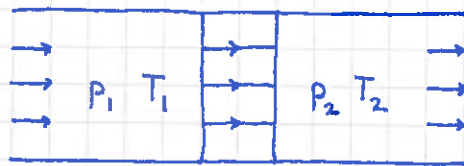
$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (\text{med } U = U(T, v))$$

Dvs: Hvis $p = \text{konst.}$ og bare " $p dV$ -arbeid",
så er $\Delta Q = \Delta H$. Typisk situasjonen i
mange eksperimenter, spesielt innen kjemi
 $\Rightarrow$ symbol H for "heat"

2.11 Joule-Thomson-effekten [LHL 17.8]

(26)

Viktig element i et (vanlig kompressor-) kjøleskap:



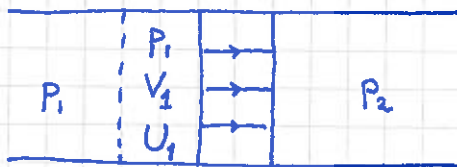
porøs plugg
(dyse; "nozzle")

Irreversibelt trykkfall,

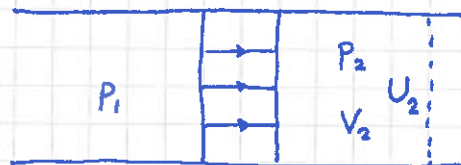
$\Delta p = p_2 - p_1 < 0$, når
fluid presses gjennom dyse.

(Og helst avkjøling, $T_2 < T_1$!)

Anta adiabatisk prosess og se på fluid med volum V_1 som
utvides til volum V_2 på høyre side:



starttilstand



slutt-tilstand

Arbeid utført av fluidet:

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

Endring i indre energi:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

1. lov

$$\Rightarrow 0 = Q = \Delta U + W = U_2 - U_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1$$

$$\Rightarrow U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$$

$$\Rightarrow H_2 = H_1, \text{ dvs } \underline{\text{isentalpisk}} \text{ prosess}$$

Endring i T : $[H = H(T, p) \Rightarrow T = T(p, H) \text{ og } p = p(T, H)]$ (27)

$$\begin{aligned} dT &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H dp + \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p dH \\ &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H dp \quad (dH=0; \text{ isentalpisk}) \end{aligned}$$

Joule-Thomson - koeffisienten: $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$

$\Rightarrow$ avkjøling ($dT < 0$) ved trykkreduksjon ($dp < 0$)
dersom $\mu_{JT} > 0$

Eks: Er ideell gass egnet som kjølemedium i kjøleskap
basert på Joule-Thomson - prosessen?

Løsn: $-1 = \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H}_{\mu_{JT}} \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T}_{C_p} \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}_{C_p}$ (syklisk regel, se øving 2)

$$\Rightarrow \mu_{JT} = -C_p^{-1} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \underbrace{\left(\frac{\partial U(T)}{\partial p}\right)_T}_{=0} + \left(\frac{\partial}{\partial p} (p \cdot V(p, T))\right)_T$$

$$= V + p \cdot \frac{\partial V}{\partial p}$$

$$\frac{\partial V}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{nRT}{p}\right) = -\frac{nRT}{p^2} = -\frac{V}{p}$$

$$= V + p \cdot \left(-\frac{V}{p}\right)$$

$$= 0$$

$\Rightarrow \underline{\mu_{JT} = 0}$ for ideell gass, uegnet, gir $\Delta T = 0$.

[Reelle fluider har $\mu_{JT} > 0$ for lave T ; mer senere og på lab.]