

2.4 Varmer og første hovedsetning

(15)

1. hovedsetning fastslår hva varme er:

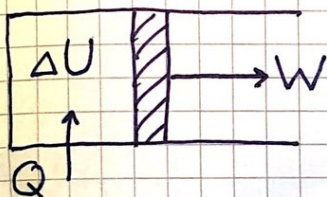
Varmer er energioverføring som skyldes temperaturforskjeller

Mekanismer for varmetransport:

- Varmerledning
- Stråling
- Konveksjon

Andre former for energioverføring er arbeid.

Energi bevarelse:



$$Q = \Delta U + W$$

↑ ↑ ↑
tilført varme endring i indre energi utført arbeid

Med små endringer: $dQ = dU + dW$

Q og W er prosessvariable; dQ og dW er ikke totale differensialer.

Kalorier:

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

$$\begin{aligned} 1 \text{ kcal/mol} &= (4184 \text{ J/mol}) / N_A \\ &= 6.95 \cdot 10^{-21} \text{ J} \quad (\text{pr partikkel}) \\ &= 43.4 \text{ meV} \quad (\quad - \quad - \quad) \end{aligned}$$

2.5 Kretsprosesser. Adiabatisk prosess

(16)

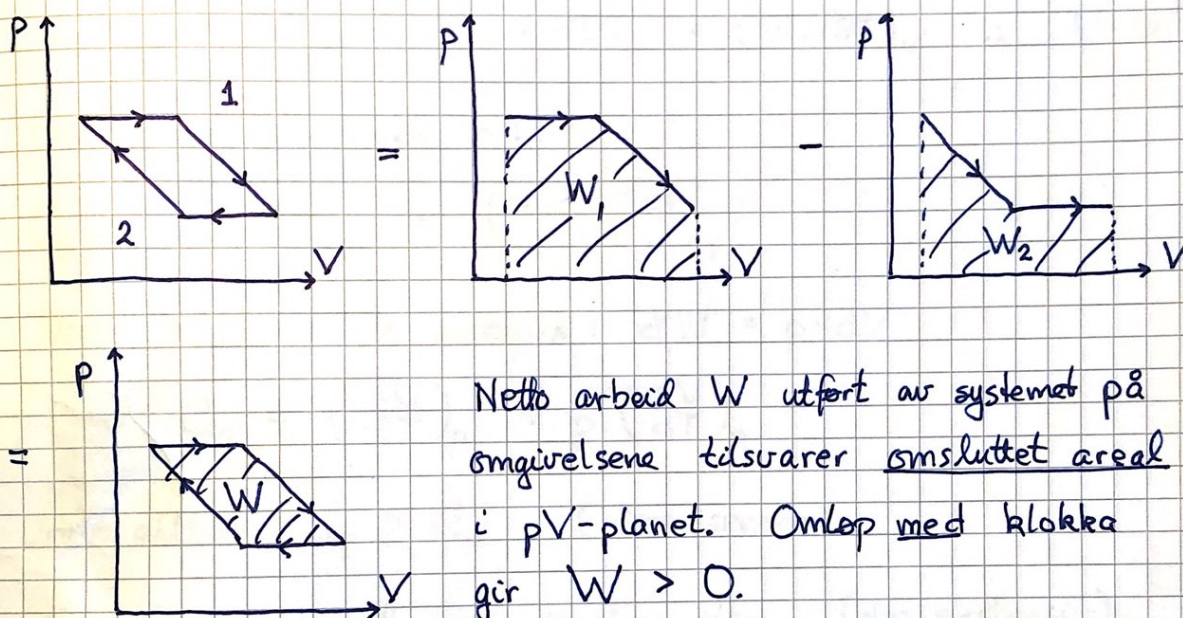
Kretsprosesser foregår i kjøleskap, varmepumper, forbrenningsmotorer osv.

Starter og ender i samme tilstand.

$\Rightarrow \Delta U = 0$ da U er en tilstandsfunksjon

1. lov
 $\Rightarrow Q = W$ for kretsprosess

Arbeid pr syklus:



Adiabatisk prosess: $Q = 0$

Dvs, ingen varmetransfer mellom system og omgivelser. Systemet er isolert fra omgivelsene; eventuelt er prosessen så rask at det ikke er tid til å utveksle varme.

[Eks: Tetthetsvariasjoner ved forplantning av lyd i luft.]

1. lov gir $\Delta U = -W$ for adiabatisk prosesser

2.6 Varmekapasitet

(17)

Beskriver hvor mye varme ΔQ som må tilføres et system for å øke temperaturen med ΔT :

$$C = \Delta Q / \Delta T \quad (\text{evt } C = dQ/dT)$$

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

Q og C avhenger av hvordan varme tilføres.

Med konstant volum V (dvs $dW=0$):

$$C_V = (dQ/dT)_V = (dU/dT)_V = (\partial U / \partial T)_V ; \quad U = U(T, V)$$

Med konstant trykk p :

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

Dersom reversibelt arbeid: $dW = p \cdot dV$

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

Har alltid $C_p > C_V$ (vises senere).

C er proporsjonal med stoffmengden (dvs ekstensiv)

$\Rightarrow$ Hensiktsmessig med spesifikke varmekapasiteter:

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

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

2.7 Differansen $C_p - C_v$

(18)

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

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

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

$\parallel$ $\parallel$

C_p C_v

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

- Væsker og faste stoffer: Liten $\partial V / \partial T \Rightarrow C_p \approx C_v$
- Gasser: Større $\partial V / \partial T \Rightarrow C_p > C_v$
- Ideell gass: $\partial U / \partial V = 0$; $\partial V / \partial T = nR/p$
 $\Rightarrow C_p - C_v = nR$; $c_{pm} - c_{vm} = R$
som stemmer bra for gasser med lav tetthet
- Eksperimentelt, for
atomære gasser (edelgasser): $c_{vm} \approx \frac{3}{2} R$
toatomige gasser ($N_2, O_2 \dots$): $c_{vm} \approx \frac{5}{2} R$
metaller ($Al, Cu \dots$): $c_{vm} \approx 3R$

Forklares senere.

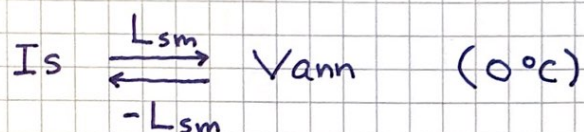
2.8 Latent varme

(19)

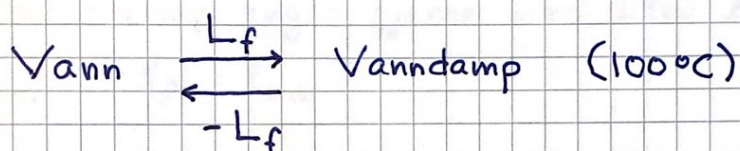
L = varme som må tilføres eller som avgis til omgivelsene i en faseovergang

Eks: H_2O (ved normalt trykk)

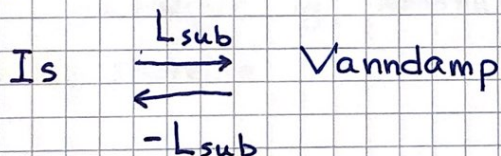
Smelting / Frysing :



Fordamping / Kondensasjon :



Sublimasjon / Deposisjon :



L går med til :

- å rive molekylene fra hverandre, dvs bryte bindinger
- å gjøre et arbeid mot det ytre trykket
(typisk 1 atm) ved fordamping og sublimasjon.
(Ved smelting er $\Delta V \approx 0$ og arbeidet neglisjerbart.)

T er konstant ved faseovergangen.

Tilført varme omdanner is til vann uten at T øker;
is og vann er i likevekt ved 0°C , ved normalt trykk.

Latente varmemeridier for H_2O nær 0°C :

$$L_{sm} = 333 \text{ J/g}$$

$$L_f = 2.5 \cdot 10^3 \text{ J/g}$$

$$L_{sub} = 2.8 \cdot 10^3 \text{ J/g}$$

Som ventet er $L_{sub} \approx L_{sm} + L_f$

Molar latent varme angis gjerne med liten l :

$$l_{sm}, l_f, l_{sub}$$

I varmepumper og kjøleskap sirkulerer et kjølemedium
som både fordamer og kondenserer i en kretsprosess.

$\Rightarrow L_f$ viktig størrelse

2.9 Adiabatiske prosesser

$$\delta Q = 0 \quad ; \quad dU = -\delta W \quad (1.104)$$

Vi antar ideell gass og rev. arbeid.

$$\delta W = p dV = nRT dV/V$$

$$nR = C_p - C_v$$

$$dU = C_v dT$$

$$\Rightarrow C_v dT = -(C_p - C_v) T dV/V$$

$$\Rightarrow dT/T = -(\gamma - 1) dV/V$$

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

(21)

Integrasjon på begge sider gir

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

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

$\Rightarrow T \cdot V^{\gamma-1}$ er konstant langs en adiabat

Med hhv $T \sim p \cdot V$ og $V \sim T/p$ får vi også at $p \cdot V^{\gamma}$ og $p \cdot T^{-\gamma/(\gamma-1)}$ er konstante langs en adiabat.

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

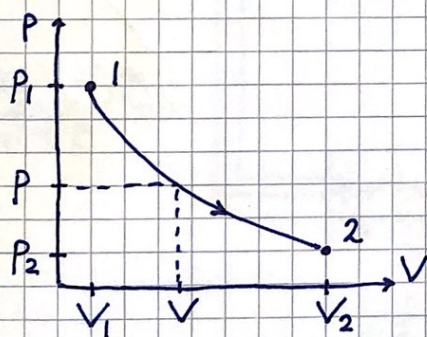
Adiabat: $p(V) \sim V^{-\gamma}$ med $\gamma > 1$

$\Rightarrow$ Adiabater er brattere enn isotermer i et pV-diagram.

Arbeid i adiabatisk utvidelse:

$$Q=0 \Rightarrow W = -\Delta U = -C_V \Delta T; \quad \Delta T = T_2 - T_1 < 0$$

Integrasjon av $dW = p \cdot dV$ fra V_1 til $V_2 > V_1$ gir samme svar:



$$pV^{\gamma} = p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma}$$

$$\Rightarrow p(V) = p_1 (V_1/V)^{\gamma} = p_2 (V_2/V)^{\gamma}$$

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = p_j V_j^{\gamma} \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = p_j V_j^{\gamma} \cdot \frac{V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma} \\ &= (p_1 V_1 - p_2 V_2) / (\gamma-1) \end{aligned}$$

Her er $p_1 V_1 - p_2 V_2 = nR(T_1 - T_2) = -nR \Delta T$ og

$$\gamma-1 = (C_p - C_v) / C_v = nR / C_v \quad \text{slik at}$$

$$W = -C_v \Delta T \quad \text{som ovenfor}$$