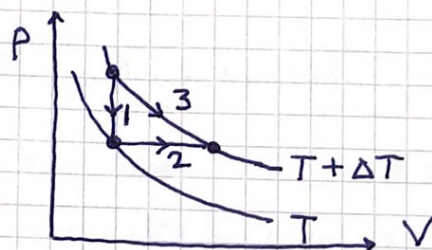


Sammenheng mellom α_V , α_P og β_T :

(11)



1: isokor

2: isobar

3: isoterm

$$\left. \begin{array}{l} 1: \Delta p = p \alpha_p \Delta T \\ 2: \Delta V = V \alpha_V \Delta T \\ 3: \Delta p = \Delta V / V \beta_T \end{array} \right\} \frac{\Delta p}{\Delta V} = \frac{p \alpha_p}{V \alpha_V} \left\} \frac{p \alpha_p}{\alpha_V} = \frac{1}{\beta_T} \Rightarrow \frac{\alpha_p \beta_T}{\alpha_V} = \frac{1}{p}$$

F.eks. ideell gass :

$$\left. \begin{array}{l} \alpha_V = V^{-1} \partial(nRT/p) / \partial T = nR/pV = \frac{1}{T} \\ \alpha_p = p^{-1} \partial(nRT/V) / \partial T = nR/pV = \frac{1}{T} \\ \beta_T = -V^{-1} \partial(nRT/p) / \partial p = nRT/p^2 V = \frac{1}{p} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{\alpha_p \beta_T}{\alpha_V} = \frac{1}{p}$$

1.6 Den sykliske regel

Anta $f(x, y, z) = 0$ slik at $x = x(y, z)$ osv.

Da er $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$

Vis dette ved å gjøre øving 2.

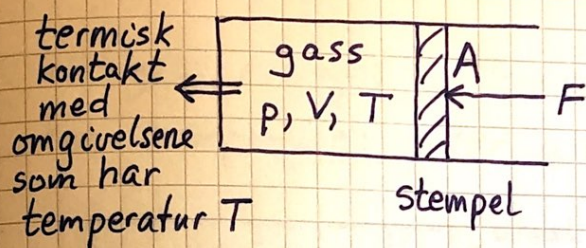
2. Termodynamikkens 1. lov

(12)

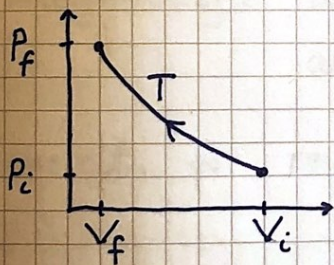
2.1 Reversible prosesser

Prosesser som kan snus slik at både system og omgivelser returnerer til starttilstanden.

Eks: Isoterm kompresjon

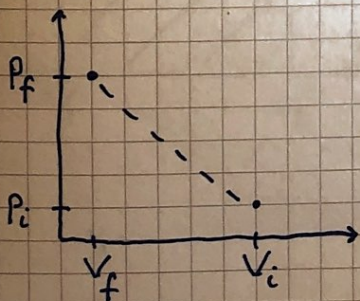


F økes "uendelig sakte" fra $F_i = p_i \cdot A$ til $F_f = p_f \cdot A$ slik at gassen (systemet) hele tiden er i termisk likevekt, med $T = \text{konstant}$ mens V avtar og p øker. Dissipative effekter (friksjon, turbulens) må være neglisjerbare.



Reversibel prosess. Systemet er i likevekt underveis.

Reelle prosesser er alltid mer eller mindre irreversible:



Angis gjerne med stiplede kurver. Systemet er ikke i likevekt underveis

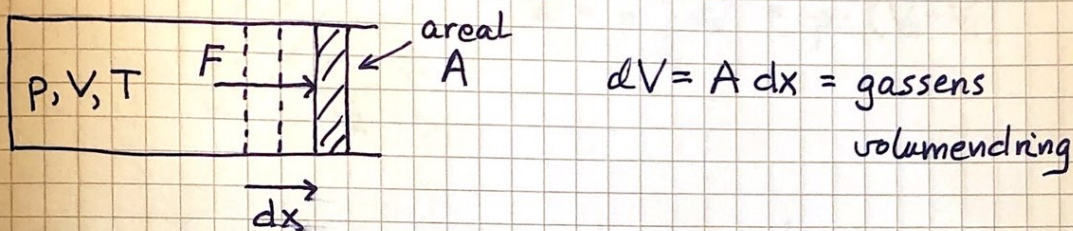
(13)

Begge typer energiuutveksling foregår i vårt eksempel: Stempelet gjør et arbeid på gassen. Varme overføres fra gassen til omgivelsene.

2.2 Arbeid

Energi som overføres mellom system og omgivelser, og som ikke skyldes temperaturforskjeller.

Viktigste eksempel i termodynamikken er gass som kan komprimeres eller utvide seg:

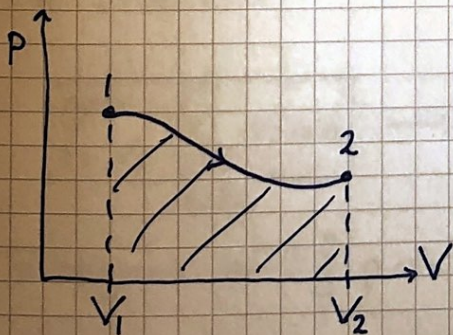


$$dW = F dx = p A \frac{dV}{A} = p dV$$

= arbeid utført av systemet på omgivelsene

Fortegnsvalg: $dW > 0$ når systemet gjør positivt arbeid på omgivelsene

Generelt, for rev. pros.:



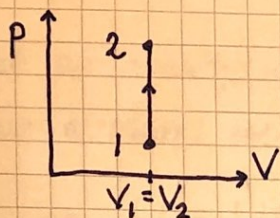
$$W = \int_1^2 dW = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

= areal under kurven $p(V)$

$$W > 0 \text{ når } V_2 > V_1$$

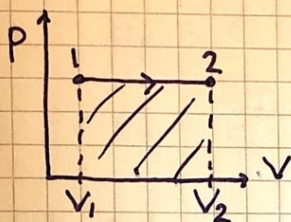
Ser at ulike prosesser fra 1 til 2 gir ulikt arbeid W , (14)
 så W er ikke en tilstandsfunksjon men en prosessvariabel.
 Vi kan ikke derivere W , og dW er ikke et totalt differensial.
 Skriver derfor gjerne δW for et "bittelite" arbeid.

Isokor:



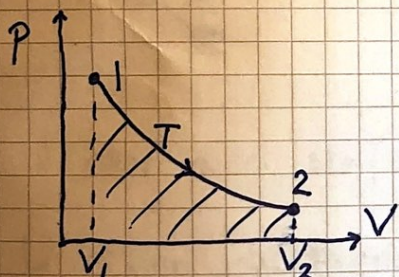
$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = 0$$

Isobar:



$$W = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p \cdot (V_2 - V_1)$$

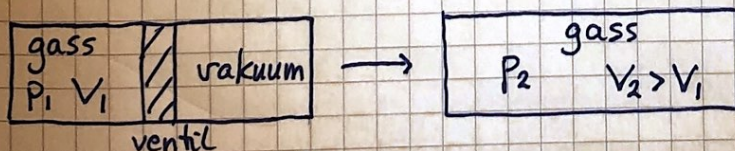
Isoterm, med ideell gass som arbeidssubstans:



$$p(V) = nRT/V$$

$$\Rightarrow W = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln(V_2/V_1)$$

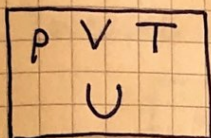
Fri utvidelse:



Riktignok er $\int_1^2 p dV > 0$, men prosessen er irreversibel
 slik at $\delta W \neq p dV$. Ventilen åpnes uten at gassen
 gjør noe arbeid: $W = 0$

2.3 Indre energi

(15)



U = indre energi = sum av alle molekylene kinetiske og potensielle energi
 $U = \sum (E_k + E_p)$

E_k avhenger av molekylene fart, og dermed temp. T

E_p avh. av avstand mellom molekylene, og dermed vol. V

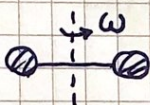
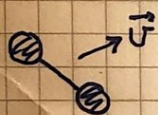
$\Rightarrow$ Generelt er $U = U(T, V)$

Ideell gass : $E_p = 0 \quad \Rightarrow \quad U = U(T)$

Atomær gass : $E_k = E_k^{\text{trans}} \quad \text{---} \rightarrow \vec{v}$

Molekyler med indre frihetsgrader:

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



U øker med stoffmengden, altså ekstensiv

U er en tilstandsfunksjon, og dU er et totalt differensial

$$\Rightarrow \oint dU = 0$$

2.4 Varmer og første hovedsetning

(16)

1. hovedsetning fastslår hva varme er:

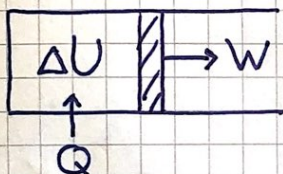
Varmer er energioverføring
pga temperaturforskjeller

Mekanismer for varmetransport:

- Varmerledning
- Stråling (Lab)
- Konveksjon

} Mer om dette senere.

Energibevarelse:



$$\begin{array}{ccccc} Q & = & \Delta U & + & W \\ \text{tilført} & & \text{endring} & & \text{utført} \\ \text{varmer} & & \text{i indre} & & \text{arbeid} \\ & & \text{energi} & & \end{array}$$

Med små endringer: $dQ = dU + dW$

Q, W : prosessvariable ; dQ, dW ikke totale differensialer

U : tilstandsfunksjon ; dU totalt differensial

Kalorier:

1 cal = energien som øker T fra 14.5 til 15.5°C i 1g H₂O
ved $p = 1 \text{ atm}$; 1 cal = 4.184 J

$$\begin{aligned} 1 \text{ kcal/mol} &= (4104 \text{ J/mol}) / N_A \\ &= 6.95 \cdot 10^{-21} \text{ J} \quad (\text{pr partikkel}) \\ &= 43.4 \text{ meV} \quad (\text{---}) \end{aligned}$$

2.5 Kretsprosesser. Adiabatisk prosess

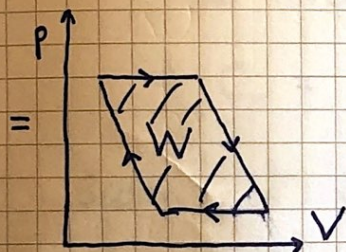
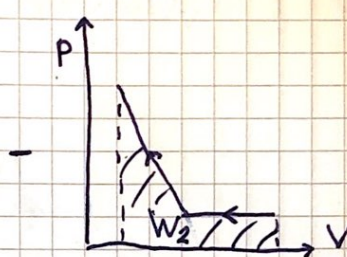
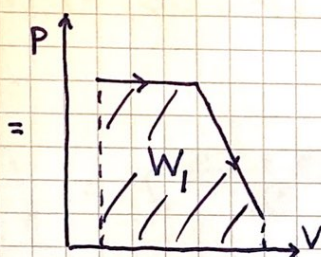
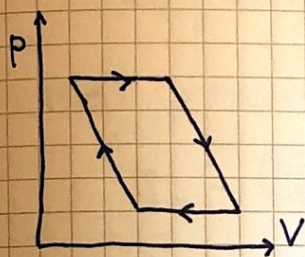
(17)

Kretsprosesser foregår i kjøleskap, varmepumper, forbrenningsmotorer etc. Starter og slutter i samme tilstand.

$\Rightarrow \Delta U = 0$ for hvert hele omløp da U er tilstandsfunksjon

$\Rightarrow Q = W$ ——— " ———

Arbeid pr syklus:



Netto arbeid W utført av systemet på omgivelsene tilsvarer omsluttet areal i pV -planet. Omløp med klokka: $W > 0$

Adiabatisk prosess: $Q = 0$

Ingen varmeutveksling mellom system og omgivelser. Systemet er (varme-)isolert fra omgivelsene, eller prosessen er så rask at det ikke er tid til å utveksle varme.

1. lov: $0 = \Delta U + W$

$\Rightarrow \Delta U = -W$ i en adiabatisk prosess

2.6 Varmekapasitet

er tilført varme pr enhet temp.økning

$$C = \Delta Q / \Delta T$$

$$(\text{evt } C = dQ/dT)$$

$$[C] = J/K$$

Avhenger av hvordan varme tilføres.

Med $V = \text{konst.}$, og dermed $dW = 0$:

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

Med $p = \text{konst.}$:

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

Med reversibelt arbeid: $dW = p dV$

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

Siden noe tilført varme går med til å gjøre arbeid på omgivelsene, forventer vi at $C_p > C_V$. (Bevises senere)

C er prop. med stoffmengden, dvs ekstensiv

Mer hensiktsmessig med spesifikke varmekapasiteter:

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

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

(begge intensive)

2.7 $C_p - C_v$

(19)

Anta rev. arbeid $dW = p dV$, og med $U(T, V)$ har vi

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

Dermed:

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

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

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

- Væske, fast stoff: Liten $\partial V / \partial T \Rightarrow C_p \approx C_v$

- Gass: Større $\partial V / \partial T \Rightarrow C_p > C_v$

- Ideell gass: $\partial U / \partial V = 0$; $(\partial V / \partial T)_p = nR/p$

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

i samsvar med exp. for gasser med lav tetthet

- Exp:

Atomære gasser (edelgasser): $c_{vm} \approx \frac{3}{2} R$

Toatomige " (N₂, O₂ ...): $c_{vm} \approx \frac{5}{2} R$

Metaller (Al, Cu...): $c_{vm} \approx 3R$

Begrunnes senere.

2.8 Latent varme

(20)

L = varme tilført / avgitt i en faseovergang

Eks: H_2O

Smelting / Frysing: Is $\begin{array}{c} \xrightarrow{L_{sm}} \\ \xleftarrow{-L_{sm}} \end{array}$ Vann

Fordamping / Kondensasjon: Vann $\begin{array}{c} \xrightarrow{L_f} \\ \xleftarrow{-L_f} \end{array}$ Vanndamp

Sublimasjon / Deposisjon: Is $\begin{array}{c} \xrightarrow{L_{sub}} \\ \xleftarrow{-L_{sub}} \end{array}$ Vanndamp

L går med til:

- å bryte bindinger mellom molekylene
- å gjøre arbeid mot det ytre trykket ved fordamping og sublimasjon; ved smelting er $\Delta V \approx 0$ og arbeidet neglisjerbart

I en faseovergang er T (og p) konstant, selv om varme tilføres eller avgis.

Eks: Is og vann er i likevekt ved $0^\circ C$.

Tilført varme omdanner is til vann uten at T øker.

For H_2O nær $0^\circ C$:

(21)

$$L_{sm} = 333 \text{ J/g} ; L_f = 2.5 \cdot 10^3 \text{ J/g} ; L_{sub} = 2.8 \cdot 10^3 \text{ J/g}$$

Ikke uventet er $L_{sub} \approx L_{sm} + L_f$

Molare latente varmer: l_{sm} , l_f , l_{sub}

$$H_2O: 18 \text{ g/mol} \Rightarrow l_f = 2.5 \cdot 10^3 (\text{J/g}) \cdot 18 (\text{g/mol}) = 45 \text{ kJ/mol}$$

Varmpumper, kjøleskap: Kjølemediet sirkulerer og fordampes og kondenserer vekselvis i en kretsprosess. Da er åpenbart l_f en sentral størrelse.

2.9 Adiabatiske prosesser

$$\delta Q = 0 ; dU = -\delta W$$

Antar ideell gass og reversibelt arbeid:

$$\delta W = p dV = nRT dV/V \stackrel{2.7}{=} (C_p - C_v) T dV/V$$

$$dU \stackrel{2.6}{=} C_v dT$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} = - \frac{C_p - C_v}{C_v} \frac{dV}{V} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}$$

med adiabatkonstanten $\gamma = C_p / C_v > 1$

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

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

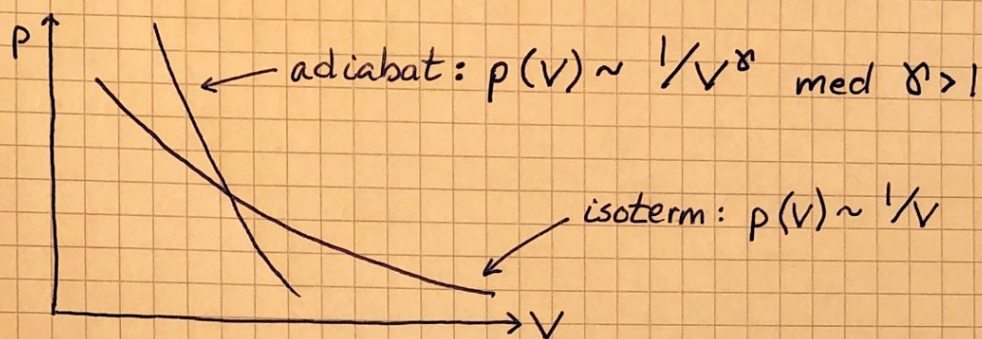
$$\Rightarrow T \cdot V^{\gamma-1} \text{ er konstant langs en adiabat}$$

$$T \sim p \cdot V \Rightarrow p \cdot V^{\gamma} \text{ ————— " —————}$$

$$V \sim T/p \Rightarrow p \cdot T^{-\gamma/(\gamma-1)} \text{ ————— " —————}$$

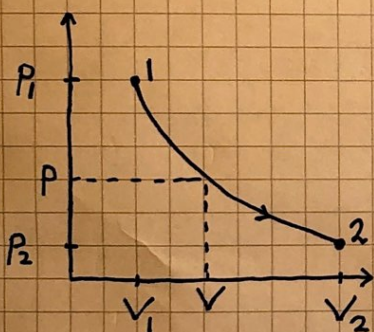
T er ikke konstant langs en adiabat:

(22)



⇒ Adiabater brattere enn isotermer i pV-diagram, og T avtar/øker ved adiabatisk utvidelse/kompresjon.

Arbeid ved adiabatisk utvidelse:



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

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

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = p_j V_j^\gamma \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV \quad (j=1,2) \\ &= p_j V_j^\gamma \cdot \frac{V_1^{1-\gamma} - V_2^{1-\gamma}}{\gamma-1} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma-1} \end{aligned}$$

Kan skrives om:

$$p_1 V_1 = nRT_1; \quad p_2 V_2 = nRT_2 \quad \Rightarrow \quad p_1 V_1 - p_2 V_2 = nR(T_1 - T_2) = nR|\Delta T|$$

$$\gamma - 1 = (C_p - C_v) / C_v = nR / C_v \quad (\Delta T = T_2 - T_1 < 0)$$

$$\Rightarrow W = C_v |\Delta T|$$

som åpenbart stemmer, siden $W = -\Delta U = C_v |\Delta T|$