

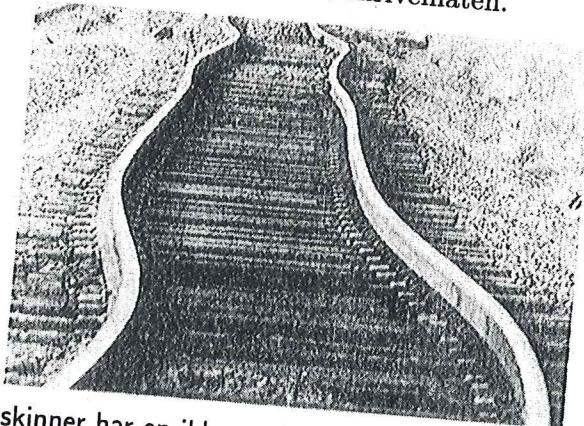
på partiklene støt mot veggene i en beholder. En annen kommentar er at advekselvirkning gir andre tilstandslikninger dersom det er nødvendig å ta hensyn til kvantemekanikk, til at partiklene er fermioner eller bosoner. Men også for disse (for høye temperaturer eller tunge partikler) av de to kvantemekaniske tilstandslikningene for ideelle gasser. I det etterfølgende vil uttrykket "en ideell gass" bety "en klassisk ideell gass".

## 1.5 Kubisk utvidelseskoeffisient, trykk-koeffisient og kompressibilitet

Partielle deriverte av en tilstandslikning er viktige og ofte tabulerte fysiske størrelser. Eksempelvis er volumutvidelse ved oppvarming under konstant trykk, gitt ved den *kubiske utvidelseskoeffisienten*  $\alpha_V$ , en slik størrelse. Den er forholdet mellom den relative volumutvidelse og temperaturøkningen,  $\Delta V/(V\Delta T)$ , som på differensiell form kan skrives<sup>10</sup>

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.9)$$

Indeksset  $p$  på den partiellderiverte er satt for å minne oss på at trykket er konstant. I avsnitt 1.6 kommenterer vi denne skrivemåten.



**Fig. 1.2** Jernbaneskinner har en ikke neglisjerbar lineær utvidelseskoeffisient  $\alpha_l$ .

Denne isobare utvidelseskoeffisient er kalt "kubisk" for å skille den fra den lineære utvidelseskoeffisienten  $\alpha$  som måler lengdeutvidelse i én dimensjon,

$$\alpha_l = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_p \quad (1.10)$$

<sup>10</sup>En alternativ betegnelse i stedet for  $\alpha_V$  er  $\kappa_T$ .

## 1.5 Kubisk utvidelseskoeffisient, trykk-koeffisient og kompressibilitet

## 13

F.eks. er det den lineære utvidelseskoeffisienten som er den viktige parameteren ved fare for slyng på jernbaneskinner (figur 1.2). For termisk forlengelse av en tråd er det naturlig å skifte ut "konstant trykk" med "konstant kraft", kraften som trekker i tråden. For et homogent materiale har vi

$$\alpha_V = 3\alpha_l. \quad (1.11)$$

Å vise det er gitt som oppgave 1.1.

Etpar typiske verdier: For kopper er  $\alpha_l = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , og for luft ved 0°C er  $\alpha_V = 3,67 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Vann er interessant, for ved atmosfæretrykk er  $\alpha_V = 0$  ved 4°C og  $\alpha_V < 0$  for temperaturer mellom 0° og 4°C!

Tilsvarende kan det være av interesse å se hvor meget trykket øker når temperaturen øker mens volumet er konstant. Det kan være viktig dersom en lar en gassflaske stå utendørs i brennende sol! Dette er gitt ved *trykk-koeffisienten*

$$\alpha_p = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (1.12)$$

Den tredje koeffisienten mellom trykk, temperatur og volum fås ved å se på hvorledes volumet minsker når trykket øker og temperaturen er konstant. Den *isoterme kompressibiliteten* er definert ved

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (1.13)$$

Det negative fortegnet sikrer at  $\kappa_T$  er positiv, fordi en trykkøkning gir alltid en kompresjon. Den inverse kompressibiliteten  $B = 1/\kappa_T$  kalles ofte *bulk modulus*.

For en ideell gass er det lett å beregne alle tre koeffisientene. Av  $V = nRT/p$  følger

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \frac{nR}{p} = \frac{1}{T}, \quad (1.14)$$

av  $p = nRT/V$  følger

$$\alpha_p = \frac{1}{p} \frac{nR}{V} = \frac{1}{T}, \quad (1.15)$$

og av  $V = nRT/p$  følger

$$\kappa_T = \frac{1}{V} \frac{nRT}{p^2} = \frac{1}{p}. \quad (1.16)$$

Av (1.14) får vi ved 0°C at  $\alpha_V = (273,15 \text{ K})^{-1} = 3,66 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , som forklarer den tabulerte verdien for luft som er gitt i teksten over.

De tre koeffisientene vi nå har funnet for en ideell gass tilfredsstiller likheten

$$\alpha_V = p \alpha_p \kappa_T. \quad (1.17)$$

I neste avsnitt skal vi vise at denne sammenhengen gjelder ikke bare for en ideell gass, men for ethvert stoff.

## 1.6 Partielle deriverte

Partiell derivasjon av en funksjon som avhenger av flere variable er en velkjent matematisk operasjon. I naturvitenskap har partielle deriverte konkret og direkte eksperimentell betydning som forhold mellom svært små endringer når andre variable holdes konstant. Den kubiske utvidelseskoeffisienten  $\alpha_V$  i forrige avsnitt er et godt eksempel.

Dersom vi antar at et systems volum  $V$  avhenger av trykk  $p$  og temperatur  $T$ , dvs  $V = V(p, T)$ , så er den kubiske utvidelseskoeffisienten definert som

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V(p, T)}{\partial T} \right)_p .$$

Indeksset  $p$  er satt på for å minne oss om at trykket holdes konstant under derivasjonen. En kan si at i dette tilfellet er det overflødig, for når de to variable  $p$  og  $T$  står eksplisitt i funksjonsargumentet så vil partiell derivasjon mhp den ene variable ( $T$ ) implisere at den andre ( $p$ ) holdes konstant. Men overtydelighet skader ikke, og i andre tilfeller kan det hende at det som holdes konstant er noe mer komplisert enn den andre variable (f.eks. en annen funksjon  $g(p, T)$  av trykk og temperatur). La meg ta et eksempel: Vertikalhøyden  $V$  av en ås er en kontinuerlig funksjon av breddegrad  $x$  og lengdegrad  $y$ , altså  $V = V(x, y)$ . La oss si du befinner deg på breddegrad  $x$  og lengdegrad  $y$  og vil undersøke hvor meget høyere du kommer ved å øke breddegraden med et lite beløp  $dx$  nordover. Hvis du går i retning nord, så er  $y$  konstant, og høydeforskjellen vil være gitt ved  $dx \cdot (\partial V(x, y)/\partial x)_y$ . Men hvis du går i nordøstlig retning, så vil vi være interessert i høydeforskjellen

$$\left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)_{dy/dx=1} .$$

Hvorledes skal vi beregne en slik størrelse? Vi starter med endringen  $dV$  av funksjonen  $V(x, y)$  når både  $x$  og  $y$  endrer seg med små (infinitesimale) beløp:

$$dV = dx \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)_y + dy \left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)_x . \quad (1.18)$$

Ved å dividere med  $dx$  og bruke at vi skulle ha  $dy/dx = 1$  får vi

$$\left( \frac{dV}{dx} \right)_{dy/dx=1} = \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)_y + \left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)_x ,$$

eller i standard skrivemåte:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)_{dy/dx=1} = \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)_y + \left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)_x .$$

Vi vil senere få bruk for liknende manipulasjoner.

La oss nå se på etpar enkle regneregler for partielle deriverte. Vi antar at tre variable  $x$ ,  $y$  og  $z$  er knyttet sammen ved en tilstandslikning

$$f(x, y, z) = 0. \quad (1.19)$$

I prinsipp kan vi løse (1.19) med hensyn på hver av de tre variable, med resultat

$$x = x(y, z); \quad y = y(x, z); \quad z = z(x, y).$$

Relasjoner av typen

$$\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y^{-1} \quad (1.20)$$

er lett å forstå, det er bare å snu forholdet mellom to infinitesimale størrelser på hodet.

Endringen i  $x = x(y, z)$  når  $y$  og  $z$  endres med små beløp  $dy$  og  $dz$  er

$$dx = \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz. \quad (1.21)$$

Dersom  $x$  skal være konstant er  $dx = 0$ , og vi får ved å dividere med  $dy$ :

$$\left( \frac{dz}{dy} \right)_x = - \frac{(\partial x/\partial y)_z}{(\partial x/\partial z)_y} = - \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y ,$$

vha (1.20). Venstre side er bare en klønnete måte å skrive  $(\partial z/\partial y)_x$  på:

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

Denne relasjonen huskes lettest ved å snu venstre side på hodet vha (1.20). Det gir

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1. \quad (1.22)$$

Denne relasjonen kalles, naturlig nok, *den sykliske regel*.

En helt forkastelig huskeregel er følgende: "Forkorting av differensialene  $\frac{dx}{dy} \frac{dy}{dz} \frac{dz}{dx}$  gir +1. Slik forkorting er helt utilatteleg, og straffen er fortegnskift!"

Med  $x = p$ ,  $y = V$  og  $z = T$  gir (1.22)

$$1 = - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{1}{V \kappa_T} \cdot V \alpha_V \cdot \frac{1}{p \alpha_p} = \frac{\alpha_V}{p \kappa_T \alpha_p}, \quad (1.23)$$

vha ovenstående definisjoner på kubisk utvidelseskoeffisient, trykk-koeffisient og termisk kompressibilitet. Altså er

$$\alpha_V = p \kappa_T \alpha_p, \quad (1.24)$$

samme relasjon (1.17) som vi fant for en ideell gass, men nå er det ingen restriksjoner på hva slags stoff den gjelder for. Denne relasjonen forbinder tre eksperimentelle resultater, og er en sjekk på om eksperimentatorene gjør godt arbeid!

### Oppgaver

1. Se på et stykke homogent materiale med volum  $L_x \cdot L_y \cdot L_z$  og vis at  $\alpha_V = 3\alpha_l$ .
2. Vis at et mol av en en ideell gass ved atmosfæretrykk (101 kPa) og temperatur 0°C opptar et volum på 22,4 liter.
3. Beregn lengdeutvidelsen av en jernbanelinje på 30 km ved en temperaturstigning på 40 K. For stål er  $\alpha_l = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .
4. Til stor glede for innlandsfisk og innlandsfiskere skifter kubisk utvidelseskoeffisient  $\alpha_V$  for vann fortegn ved 4°C. Vis at det medfører at for vann vil det forekomme at to isotermmer (svarende til ulike temperaturer  $T_1$  og  $T_2$ ) krysser hverandre i et  $pV$ -diagram.
5. En varmluftballong med last veier 200 kg, når en ikke regner med lufta inni den 400 m<sup>3</sup> store ballongen. Lufta utenfor holder 10°C og 1 atm. Hvor meget må lufta i ballongen varmes opp for å få løft?
6. Gjør en gjetning over hvor mye lufta i soverommet ditt veier, og gjør deretter en beregning.
7. Gjør et grovt overslag over om du i din siste innånding sannsynligvis fikk med et molekyl som Cæsar pustet ut i sitt siste åndedrag. (Forutsetninger: Midlere høyde av atmosfæren er 5 km, og 2000 år blander godt.)

## Kapittel 2

# TERMODYNAMIKKENS FØRSTE LOV

### 2.1 Reversible prosesser

Skal det skje noe interessant må systemets tilstandsvariable endres. En endring av disse kaller vi en *prosess*. Det er underforstått at både utgangssituasjonen og sluttutsituasjonen for systemet vårt er likevektstilstander; først da kan vi anvende termodynamikk. Å forandre volumet av en gass i en sylinder ved hjelp av et stempel er et enkelt eksempel på en prosess.

*Reversible prosesser* er en spesiell klasse idealiserte prosesser av stor betydning i termodynamikk. Betydningen ligger i (i) at i praksis kan mange prosesser betraktes som tilnærmet reversible, og (ii) at vi kan bruke reversible prosesser til å beregne forandringer i termodynamiske tilstandsfunksjoner mellom utgangssituasjon og sluttutsituasjon for en prosess, selv om prosessen selv ikke er reversibel! Vi vil se eksempler på dette senere.

En reversibel prosess er en prosess som kan reverseres ved en uhyre liten (infinitesimal) påvirkning. Det krever at systemet er uhyre nær likevekt hele tiden. Som et enkelt eksempel se på en gass holdt på plass i en sylinder vha et

stempel (Fig. 2.1).

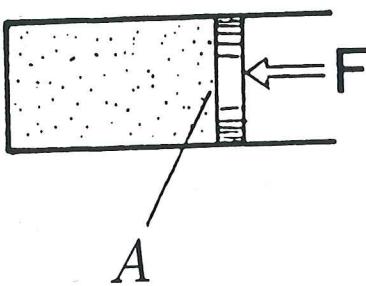


Fig. 2.1 Et system som består av en gass i enylinder. Det bevegelige stemplet holdes på plass av en ytre kraft  $F$ .

La oss anta at gassen er i termisk kontakt med omgivelsene som har temperatur  $T$ , og at stemplet beveger seg uten friksjon i syylinderen. Gassen holdes på plass i et volum  $V_1$  ved en bestemt ytre kraft  $F$  på stemplet. Kraftlikevekt på stemplet medfører da at trykket i gassen er  $p_1 = F/A$ , der  $A$  er tverrsnittet av stemplet. Ved langsomt å øke den ytre krafta  $F$  litt komprimeres gassen litt, og vi får en ny likevektsituasjon der volumet er litt mindre og trykket litt høyere, med uendret temperatur  $T$ . Slik kan vi fortsette, og ender til slutt opp i en ny likevektsituasjon med volum  $V_2$ . Dette er et eksempel på en *isoterm reversibel prosess*. På et hvilket som helst punkt underveis kan vi stoppe prosessen. Ved derfra å gå litt ned med den ytre krafta vil gassen ekspandere og vi kan reversere hele prosessen slik at systemet kan vende tilbake til utgangssituasjonen. Prosessen er, som det ligger i ordet, *reversibel*.

Skal prosessen være reversibel må både system og omgivelser kunne bringes tilbake til utgangssituasjonen ved infinitesimale inngrep. Dersom det er friksjon tilstede vil dette ikke kunne gjøres, energiproduksjonen pga friksjon er irreversible.

Siden systemet i prosessen nevnt ovenfor hele tiden er nær statisk likevekt er dette også en *kvari-statisk* prosess. Men en kvari-statisk prosess er en reversibel prosess bare når friksjon, turbulens og andre dissipative effekter er fraværende.

En prosess som ikke er kvari-statisk kan ikke være reversibel. Dersom vi komprimerer gassen fra volum  $V_1$  til volum  $V_2$  ved å skyve stemplet brått inn, kan det oppstå turbulens i gassen, og det kan underveis være trykk- og temperaturforskjeller inni gassen. Prosessen inkluderer derfor tilstander som ikke er likevektstilstander, og er naturligvis ikke reversibel.

## 2.2 Arbeid

Det er to typer energioverføringer mellom et system og omgivelsene: *varme* og *arbeid*. Varme er en form for energitransport som skyldes temperaturforskjeller, all annen form for energiutveksling er *arbeid*.

Mekanisk arbeid er velkjent. Arbeid er kraft ganger veg. For en gass inne sluttet i en syylinder (Fig. 2.1) er kraften lik trykk ganger stempelarealet,  $F = pA$ . Ved en liten volumendring  $dV$  må stemplet bevege seg en avstand  $dV/A$ , slik at arbeidet  $dW$  blir

$$dW = pA \cdot \frac{dV}{A} = p dV. \quad (2.1)$$

Vi forutsetter at volumendringen foretas så langsomt at den ytre krafta  $F$  balanserer gasstrykket. Hva er "langsomt"? For å besvare det må vi tenke på mikrofysikken. Skal det foregå så langsomt at gassen hele tiden får tid til å justere sin indre fordeling, så er det nokså klart fysisk at da må i det minste stempelhastigheten være mye mindre enn partikelkhastighetene. Som en nedre skranke for typiske partikelkhastigheter kan vi ta *lydhastigheten* i gassen, for hvordan skulle ellers lyd forplante seg? Typiske lydhastigheter er litt mindre enn 500 m/s, så stempelbevegelsen trenger ikke være så treg!

Når  $dV > 0$  utfører gassen arbeid på omgivelsene. Fordi trykket er en positiv størrelse ser vi at da er  $dW > 0$ . Så vi bruker fortegnskonvensjonen:

Arbeid utført av systemet på omgivelsene har positivt fortegn. (2.2)

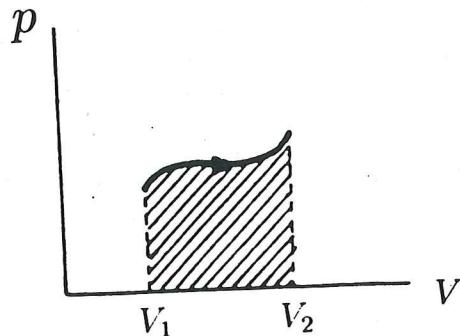
Den motsatte fortegnskonvensjon hadde vært mulig (men en må være konsekvent), men den vi benytter er den vanlige. Dette var en naturlig konvensjon i termodynamikkens barndom der varmekraftmaskiner, som fikk tilført varme og utførte nyttig mekanisk arbeid, sto sentralt.

Dersom vi ikke har en infinitesimal, men en endelig volumendring fra tilstand 1 til tilstand 2 finner en arbeidet ved integrasjon

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV, \quad (2.3)$$

illustrert i Fig. 2.2. Siden det er mange veger  $p(V)$  som forbinder tilstand 1 og tilstand 2, så kan ikke arbeidet være bestemt av begynnelses- og slutt-tilstand alene. "Arbeid er ikke en tilstandsfunksjon" er en annen måte å uttrykke dette på. En tilstandsfunksjon er en fysisk størrelse som er slik at endringen av størrelsen under prosesser fra tilstand 1 til tilstand 2 er den samme for alle prosesser. F.eks. er volumet  $V$  en (triviell) tilstandsfunksjon. For å huske på at  $dW$  ikke er endringen

av en tilstandsfunksjon  $W$  setter vi et lite merke på differensialet:  $dW$ .



**Fig. 2.2** Arbeidet ved en volumendring fra volum  $V_1$  til volum  $V_2$  er gitt som integralet av trykket  $p(V)$ .

La oss nå se på utført arbeid under noen ulike prosesser:

**Arbeid i en isokor prosess.** Siden det ikke er noen volumendring i en isokor prosess er  $W = 0$ .

**Arbeid i en isobar prosess.** Hvis trykket er konstant lik  $p$  i den isobare prosessen fra tilstand 1 til tilstand 2, er integralet (2.3) trivelt:  $W = p(V_2 - V_1)$ .

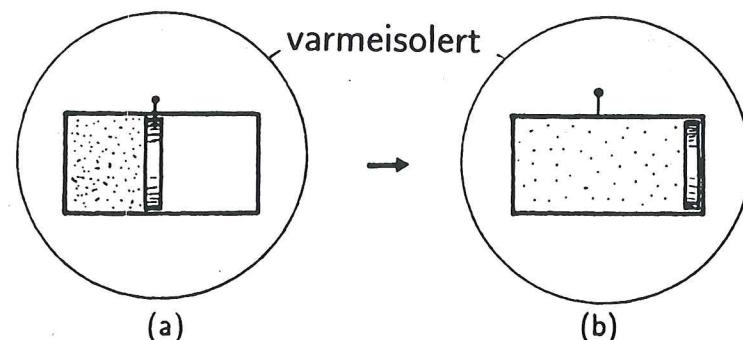
**Arbeid i en isoterm prosess for en ideell gass.** I motsetning til isokore og isobare prosesser må vi i en isoterm prosess kjenne tilstandslikningen for å beregne arbeidet. Innsetting av tilstandslikningen  $p = nRT/V$  for en ideell gass i uttrykket (2.3) for arbeidet gir

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.4)$$

**Arbeid ved fri ekspansjon.** La stemplet som holder en gass på plass i Fig. 2.3(a) plutselig slippes løs så stemplet farer ut så langt det kan. Hva er arbeidet? Det er en volumendring og det er et endelig trykk så  $\int p dV$  er ikke null. Men det er ikke relevant. I dette tilfellet er  $W = 0$ , siden det ikke utføres noe arbeid på omgivelsene i det hele tatt. Husk at  $dW = p dV$  bare kan anvendes på reversible

### 2.3 Indre energi

prosesser!



**Fig. 2.3** Fri ekspansjon. (a) Startposisjon. Venstre kammer i cylindren er fylt med en gass, i høyre kammer er det vakuum. (b) Sluttsituasjon.

Det er mange andre former for arbeid enn arbeid pga en volumendring  $dV$ . Eksempler er endring av magnetiseringen av et stykke magnetisk materiale, eller øking av arealet av en todimensjonal film som en såpeboble. Senere, etter at vi har det termodynamiske apparatet klart, vil vi se på slike systemer.

Arbeid som utføres *internt* i systemet vårt klassifiserer vi ikke som arbeid i termodynamisk forstand. Om hele vaskemaskinen er systemet vårt, vil altså igangsatt maskin ikke utføre arbeid i vår forstand, simpelthen fordi dette indre arbeidet ikke er en energiutveksling med omgivelsene.

### 2.3 Indre energi

Ethvert termodynamisk system har et indre lager av energi, den *indre energien*  $U$ , som kan økes eller minskes. Den forutsettes å være en *tilstandsvariabel*, bare avhengig av den termodynamiske tilstand systemet befinner seg i, ikke av hvorledes vi har brakt systemet til denne tilstanden.

Den indre energi  $U$  er en *ekstensiv* størrelse, dvs en størrelse proporsjonal med systemets masse (ved samme trykk og temperatur). Karakteristisk for et stoff er *intensive størrelser*, i dette tilfellet indre energi  $u$  pr. masseenhet, eller indre energi pr. mol,  $u_m$ .

Den indre energi måles i joule (J). I mange sammenhenger brukes kalori (cal), definert som energien som skal til for å heve temperaturen til 1 liter vann fra 14,5°C til 15,5°C. Omregningen er

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}. \quad (2.5)$$

Litt forvirrende er det at når kalorier benyttes for energiinnhold i matvarer menes ofte kilokalorier, av og til skrevet Klorier.

For å finne ut hva den indre energi egentlig er må vi til mikrofysikken. Den kinetiske translasjonsenergi for partiklene i systemet er alltid et viktig bidrag til

den indre energi. Tilføres systemet varme kan den kinetiske energi øke ved at partikkelhastighetene øker. For en ideell gass av punktpartikler er der ikke andre bidrag til den indre energi. For en ideell gass av partikler med indre frihetsgrader kan energi også lagres som rotasjonsenergi rundt partikkeltynngdepunktet eller som vibrasjonsenergi i molekylene. For en gass med vekselvirkende partikler inneholder  $U$  også potensiell energi pga vekselvirkningen mellom partiklene, og denne avhenger av den midlere avstand mellom partiklene, dvs av volumet  $V$ . For en ideell gass, derimot, er der ingen vekselvirkning mellom partiklene og dens indre energi vil derfor ikke avhenge av  $V$ :

$$U = U(T) \quad \text{for ideell gass.} \quad (2.6)$$

Vi kommer tilbake til dette senere, både i termodynamikken og i kinetisk teori.

## 2.4 Termodynamikkens første lov

Vi er nå rede til å formulere termodynamikkens første lov, som ikke er noe annet enn *energibevarelse*<sup>1</sup>. Basis for denne er at

Varme er en form for energitransport som skyldes temperaturforskjeller.

(2.7)

Både varmeledning og stråling er former for energitransport som skyldes temperaturforskjeller.

Matematisk kan termodynamikkens første lov uttrykkes som

$$\Delta U = Q - W, \quad (2.8)$$

der  $\Delta U$  er endringen i systemets indre energi, og  $Q$  er varmeenergien som tilflyter systemet. Fortegnskonvensjonen er at positiv  $Q$  betyr energi *tilført* systemet, negativ  $Q$  er energi *tilført* omgivelsene fra systemet.

<sup>1</sup>Termodynamikkens første lov ble først formulert av den tyske lægen Julius Robert Mayer (1814–1878). Utgangspunktet hans var kuriøst: Som skipslege observerte han at i tropene hadde europeiske sjøfolk lysere veneblod enn i Europa. Siden lysere blod er mer oksygenholdig sluttet han at forbrenningen var langsommere fordi det nær ekvator trengtes mindre energi for å kompensere varmetapet til omgivelsene. Han så energien i mat som felles kilde til muskelarbeid og varmeregulering, dvs at varme og arbeid hadde samme kilde og kunne omsettes i hverandre.

Energibevarelse i mekanikk var naturligvis kjent før dette, det var varmens natur som var det nye. Mayer fikk sin artikkel refusert av det velrenomerte tyske tidsskriftet han sendte den til i 1841, men i 1842 fikk han publisert arbeidet sitt i *Annalen der Chemie*. Mayer led under mangel av forståelse, forsøkte selvmord og ble innlagt en tid på psykiatrisk sykehus, men omkring 1870 kom anerkjennelsen fra vitenskapsakademiene i Paris og London.

Termodynamikkens første lov (2.8) uttaler at et systemets indre energi kan økes enten ved at varmeenergi tilføres systemet eller ved at omgivelsene utfører arbeid på systemet.

For små (infinitesimale) endringer tar termodynamikkens første lov formen

$dU = dQ - dW. \quad (2.9)$

Strekene på  $dQ$  og  $dW$  minner oss på at vanligvis vil  $W$ , og derfor  $Q$ , være avhengig av hvilken *veg* prosessen tar mellom start- og slutt-tilstand.

Både arbeid og varme er utveksling av energi med omgivelsene, noe som krysser grenseflata mellom system og omgivelsene. Dvs at et system kan ikke inneholde varme eller arbeid. Når det i dagligtale snakkes om "varmeenergien" i en gryte kokende vann er det altså den indre energi det refereres til. For å illustrere forskjellen mellom varme og arbeid la oss se på en gass innesluttet i et volum som kan oppvarmes vha elektriske motstander plassert rundt volumet (Fig. 2.4). Når det går strøm i motstandene oppvarmes gassen. Er det varme eller arbeid?

Svaret avhenger av hva som er systemet vårt. Hvis gassen er systemet vil energi krysser grenseflata fordi veggtemperaturen er høyere enn gasstemperaturen, så energitilførselen er *varme* (Fig. 2.4a).

Hvis derimot systemet vårt omfatter volumet og motstandene, så er det strøm som krysser grenseflata, og det er ikke varme, men *arbeid* (Fig. 2.4b).

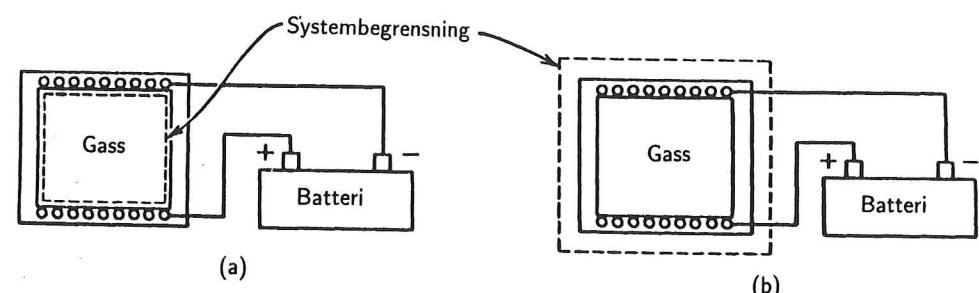


Fig. 2.4 Et eksempel som illustrerer forskjellen mellom varme og arbeid. Systemet er det som omfattes av den stiplete flata:

## 2.5 Kretsprosess. Adiabatisk prosess

To spesielle prosess-typer er viktige, både fundamentalt sett og i mange anwendelser.

**Kretsprosesser** En kretsprosess er en prosess der systemet vårt kommer tilbake til utgangssituasjonen. Etter et helt antall omløp vil derfor ikke den indre energien ha endret seg, så  $\Delta U = 0$ . Etter et helt antall omløp vil derfor arbeid og energi ha endret seg, som (2.8) viser:

$$Q = W \quad (\text{for kretsprosess}) \quad (2.10)$$

I et volum-trykk-diagram (Fig. 2.5) vil arbeidet pr. kretsprosess være gitt som det omsluttede areal (for dette er summen av det positive arbeid under volumutvidelsen (Fig. 2.1) og det negative arbeid under kompresjonen.

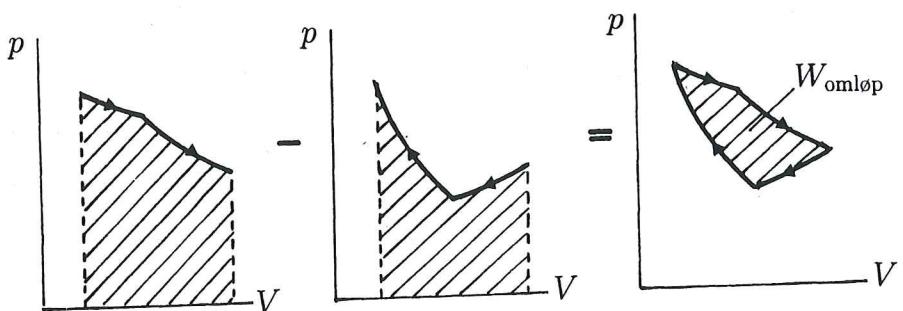


Fig. 2.5 Netto arbeid pr. omløp av en kretsprosess er gitt ved det omsluttede areal (skravert).

Vi vil senere få stor nytte av kretsprosesser.

**Adiabatiske prosesser** En adiabatisk prosess er en prosess der det ikke er noen varmeutveksling med omgivelsene. Termodynamikkens første lov forenkler seg derfor til

$$\Delta U = -W, \quad (2.11)$$

endringen av systemets indre energi skyldes ene og alene arbeid. Det må tilføres arbeid på systemet ( $W < 0$ ) for at dets indre energi skal øke. I dette tilfellet vil utført arbeid være veg-uavhengig, gitt ved start- og slutt-tilstanden, fordi  $\Delta U$  har denne egenskapen.

## 2.6 Varmekapasitet

Varmekapasiteten  $C$  for et system er et mål for hvor mye energi vi må tilføre systemet for å heve temperaturen:

$$C = \frac{dQ}{dT}. \quad (2.12)$$

## 2.6 Varmekapasitet

Denne varmekapasiteten vil være proporsjonal med systemets størrelse. For å få noe som er karakteristisk for en bestemt type stoff vil vi ofte regne pr. mol (betegnelse  $c_m$ ) eller pr. masseenhet (betegnelse  $c$ ).

Det er mange ulike varmekapasiteter, avhengig av hvorledes oppvarmingen skjer. Det vanligste er oppvarming under konstant volum eller konstant trykk (Fig. 2.6):

$$C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V \quad \text{og} \quad C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p. \quad (2.13)$$

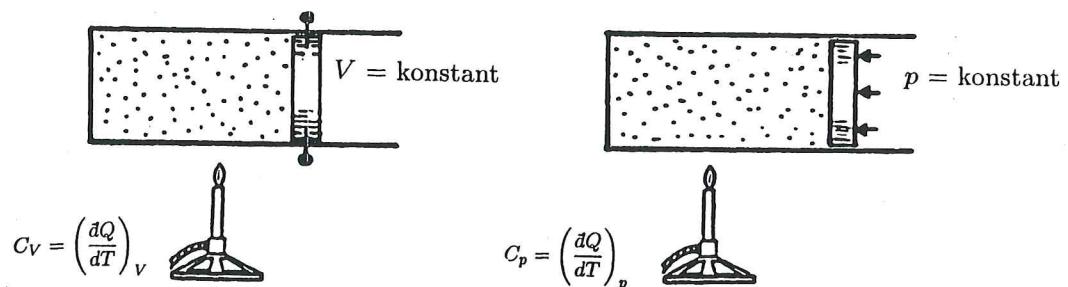
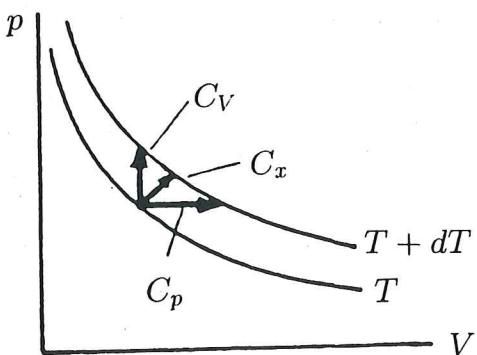


Fig. 2.6 Varmekapasiteter ved konstant volum og ved konstant trykk.

En kunne tro at  $C_p > C_V$  fordi ved konstant trykk må en utføre arbeid mot ytre trykk når volumet utvides pga oppvarming. Det stemmer med at differansen  $C_p - C_V$  er størst for systemer som utvider seg sterkt, dvs gasser, mens det er minimal forskjell på  $C_p$  og  $C_V$  for væsker og faste stoffer. Konklusjonen er korrekt,  $C_p$  er alltid større enn  $C_V$ . Men argumentet er ikke generelt holdbart fordi enkelte stoffer (som vann kaldere enn 4°C) trekker seg sammen ved oppvarming. Vi gir i avsnitt 4.5 et generelt bevis for at  $C_p > C_V$ .

Det er som sagt mange ulike varmekapasiteter, avhengig av under hvilke betingelser systemet føres fra en temperatur  $T$  til temperaturen  $T + dT$  (Fig. 2.7). Og en bestemt varmekapasitet for et system vil ikke være en konstant størrelse,

men avhenge av systemets tilstand (trykk og temperatur, for eksempel).



**Fig. 2.7** Varmekapasiteten  $C_x$  er definert ved at oppvarmingen fra  $T$  til  $T+dT$  skjer langs vegen  $x=\text{konstant}$ .

Jo større systemet er jo mer varmeenergi må til for å heve temperaturen med 1 K. For å få varmekapasiteter som er karakteristiske for et bestemt stoff må vi regne pr. masseenhett eller pr. mol. Vi betegner varmekapasitet pr. masseenhett ved konstant volum med  $c_V$ , og den tilhørende molare varmekapasitet med  $c_{Vm}$ . Tilsvarende betegnelser brukes for varmekapasiteten ved konstant trykk.

Stoff	$c_p$ (kJ K $^{-1}$ kg $^{-1}$ )	$c_V$ (kJ K $^{-1}$ kg $^{-1}$ )
<i>Faste stoffer</i>		
Kopper	0,387	
Aluminium	0,900	
Jern	0,448	
Is (-5°C)	2,090	
Glass	0,837	
<i>Væsker</i>		
Vann	4,182	
Kvikksølv	0,140	
Etylalkohol	2,400	
<i>Gasser</i>		
Helium	5,23	3,15
Neon	1,03	0,63
Argon	0,52	0,31
Krypton	0,25	0,15
N <sub>2</sub>	1,04	0,74
O <sub>2</sub>	0,92	0,66

**Tabell 2.1.** Spesifikke varmekapasiteter.

I tabell 2.1 er gitt endel spesifikke varmekapasiteter for ulike stoff ved atmos-

## 2.6 Varmekapasitet

færetrykk og romtemperatur. For faste stoffer og væsker er forskjellen mellom  $c_V$  og  $c_p$  så liten at vi fører opp bare  $c_p$ .

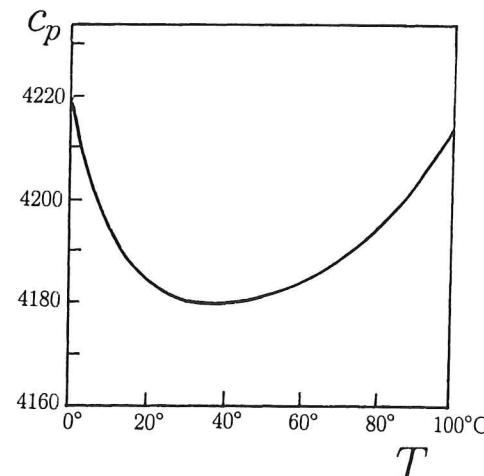
Varmekapasitetene er ikke konstanter, de avhenger av de termodynamiske variable som trykk og temperatur. Eksempelvis viser vi i figur 2.8 den spesifikke varmekapasiteten for vann under atmosfæretrykk varierer med temperaturen. Den totale varmetilførsel som må til for å heve temperaturen fra  $T_1$  til  $T_2$  finner vi ved å integrere  $dQ = C_x(T) dT$  mhp temperaturen:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C_x(T) dT.$$

For et lite temperaturintervall kan varmekapasiteten anses konstant, slik at

$$Q \approx C_x(T_2 - T_1).$$

For vann under atmosfæretrykk ser vi av Fig. 2.8 at variasjonene i varmekapasiteten er mindre enn 1 prosent.



**Fig. 2.8** Temperaturavhengighet til spesifikk varmekapasitet for vann (i enheter J K $^{-1}$  kg $^{-1}$ ) under atmosfæretrykk. Hvorfor skal ordinat 4184 inntrefte for 15°C?

Med konstant volum gir termodynamikkens første lov  $dQ = dU + p dV = dU$ , forutsatt at det bare er mekanisk arbeid. Altså er

$$C_V = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V,$$

eller

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (2.14)$$

## 2.7 Differansen $C_p - C_V$

Vi vil nå utlede et generelt uttrykk for differansen mellom varmekapasitetene ved konstant trykk og ved konstant volum. Dersom vi bruker temperatur  $T$  og volum  $V$  som uavhengige variable kan vi uttrykke endringen i den indre energi  $U(T, V)$  ved som

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (2.15)$$

Innsatt i termodynamikkens første lov  $dQ = dU + p dV$  fås

$$dQ = C_V dT + \left[ p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV, \quad (2.16)$$

vha (2.14). Herav finner vi varmekapasiteten ved konstant trykk lik

$$C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p = C_V + \left[ p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{dV}{dT} \right)_p, \quad (2.17)$$

eller

$$C_p - C_V = \left[ p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.18)$$

Ved å sette tilbake i likning (2.16) får vi et uttrykk for termodynamikkens første lov uttrykt ved eksperimentelt tilgjengelige størrelser:

$$dQ = C_V dT + (C_p - C_V) \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV. \quad (2.19)$$

Denne relasjonen får vi bruk for når vi skal studere adiabatiske prosesser (avsnitt 2.9).

Dette gjelder generelt. For det spesielle tilfellet at systemet vårt er en *ideell gass* vil den indre energi avhenge av temperaturen alene:

$$U = U(T) \quad \text{og derfor} \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \text{for en ideell gass.} \quad (2.20)$$

Vi har allerede i avsnitt 2.3 nevnt den mikrofysiske grunn for dette, og vil bevise det termodynamisk i avsnitt 4.4. Innsetting av dette og bruk av tilstandslikningen

for ideell gass,  $V = nRT/p$ , i likning (2.18) ovenfor gir

$$C_p - C_V = nR \quad \text{for ideell gass.} \quad (2.21)$$

For ett mol ideell gass er altså denne differansen mellom varmekapasitetene lik den universelle gasskonstanten  $R = 8,3144 \text{ J/(K mol)}$ :

$$c_{pm} - c_{Vm} = R \quad \text{for ideell gass.} \quad (2.22)$$

For mange gasser ved romtemperatur stemmer dette ganske bra, som tabell 2.2 viser.

Gass	$c_{pm}/R$	$c_{Vm}/R$	$(c_{pm} - c_{Vm})/R$
He	2,51	1,52	0,99
Ar	2,52	1,52	1,00
N <sub>2</sub>	3,49	2,49	1,00
O <sub>2</sub>	3,51	2,51	1,00
CO <sub>2</sub>	4,41	3,38	1,03

Tabell 2.2. Molare varmekapasiteter ved romtemperatur.

Forøvrig ser vi av tabellen at varmekapasitetene har tilnærmet følgende verdier:

Enatomige gasser:	$c_{pm} = \frac{5}{2}R$	$c_{Vm} = \frac{3}{2}R$
Toatomige gasser:	$c_{pm} = \frac{7}{2}R$	$c_{Vm} = \frac{5}{2}R$

Dette gjelder bare i et visst temperaturområde, for mange gasser rundt romtemperatur.

Vi kan gi en kvalitativ forklaring på forskjellen i varmekapasitet. For enatomige gasser går all tilført varmeenergi med til å øke translasjonsenergien til atomene. Og, som vi skal se i kap. 9, er translasjonsenergien et direkte mål for gassens temperatur. For toatomige gasser, derimot, går tilført varme også med til å gi molekylene rotasjonsenergi, slik at det må tilføres mer energi for å heve translasjonsenergien (temperaturen) med samme beløp som for den enatomige gassen. For fleratomige gasser kreves det enda mer varmetilførsel fordi energi også lagres i vibrasjoner i de komplisert molekylene. Men her går vi ikke inn på disse mikrofysiske forholdene, vi tar simpelthen ovenstående verdier for en- og to-atomige ideelle gasser som eksperimentelle fakta for fortynnede gasser.

## 2.8 Latent varme

En varmekapasitet er et uttrykk for temperaturstigningen i et system ved energitilførsel. Men det er situasjoner der systemtemperaturen overhode ikke endrer seg

om en tilfører energi. Tilføres energi til en blanding av is og vann, f. eks., holder temperaturer seg på 0°C. Det som skjer er at mer is går over til vann. Dette er et eksempel på en *faseovergang*, den faste fasen is går over til den flytende fasen vann. Vi skal komme tilbake til faseoverganger senere, men det er naturlig her å notere seg disse spesielle situasjonene som tilsynelatende svarer til en uendelig stor varmekapasitet (idet  $dQ \neq 0, dT = 0$ ).

Energimengden som skal tilføres for overføre en masseenhet av et fast stoff til væske kalles *smeltevarmen*  $L_{sm}$ , energimengden som skal til for å overføre en masseenhet av en væske til gassform kalles *fordampningsvarmen*  $L_f$ , og energimengden som skal til for å overføre en masseenhet av et fast stoff til gassform kalles *sublimasjonsvarmen*  $L_{sub}$ . Dersom en ikke regner pr. masseenhet, men pr. mol, får en de tilsvarende molare størrelser  $l_{sm}$ ,  $l_f$  og  $l_{sub}$ . For is ved 0°C er  $L_{sm} = 333 \text{ kJ/kg}$ , og for vann ved 100°C er  $L_f = 2260 \text{ kJ/kg}$ . Et fellesnavn på disse energimengdene er *latent varme*.

Hva går tilført energi, f.eks. fordampningsvarmen, med til? En del er lett å forstå termodynamisk, nemlig arbeid mot det ytre trykk. Et mol gass har som regel mye større volum enn et mol av væsken, og det kreves arbeid for å gjøre denne volumutvidelsen mot det ytre trykk, som regel atmosfæretrykket. Men en annen og ofte større del av fordampningsvarmen må forstås mikrofysisk. I gassen er middelavstanden mellom molekylene mye større enn i væsken, og det kreves betydelig energi for å dra molekylene fra hverandre.

Ovenstående tre tilfeller er de enkleste eksempler på såkalte første ordens faseoverganger. Andre typer faseoverganger er overganger fra en type fast stoff til en annen type fast stoff, f.eks. overgang ved 13°C mellom hvitt og grått tinn som har forskjellig krystallstruktur, eller overgang mellom normalt og supraledende metall.

Vi kommer tilbake til faseoverganger i senere kapittel, og viser f.eks. hvorledes koketemperaturens variasjon med det ytre trykk er bestemt av bl.a. fordampningsvarmen.

## 2.9 Adiabatiske prosesser

En *adiabatisk* prosess er en prosess der det ikke er noen varmeutveksling med omgivelsene. Det betyr ikke nødvendigvis at systemet er varmeisolert fra omgivelsene. Det kan hende at en prosess foregår tilnærmet adiabatisk fordi det ikke er tilstrekkelig tid for varme til å ledes til eller fra omgivelsene. Varmeledning er et langsomt fenomen.

Dersom en prosess foregår adiabatisk så er  $dQ = 0$ . Ifølge (2.19) er da

$$C_V dT + (C_p - C_V) \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0, \quad (2.24)$$

## 2.9 Adiabatiske prosesser

eller

$$dT = -(\gamma - 1) \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV, \quad (2.25)$$

der

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad (2.26)$$

er forholdet mellom varmekapasitetene.

For en *ideell gass*, der  $T = pV/nR$  gir  $(\partial T/\partial V)_p = T/V$ , forenkler dette seg til

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}. \quad (2.27)$$

Under forutsetning av at forholdet  $\gamma$  mellom varmekapasitetene er konstant kan vi integrere siste likning, med resultatet

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

Vi kan omskrive dette til

$$\ln(T V^{\gamma-1}) = \text{konstant},$$

eller (med en annen konstant),

$$T V^{\gamma-1} = \text{konstant}. \quad (2.28)$$

Dette er sammenhengen mellom temperatur og volum under adiabatiske prosesser med en ideell gass.

Sammenhengen mellom temperatur og trykk finner vi ved å sette inn tilstandsligningen  $V = nRT/p$  inn i (2.28). Det gir at  $T^\gamma/p^{\gamma-1}$  er konstant, dvs

$$p \cdot T^{-\gamma/(\gamma-1)} = \text{konstant}. \quad (2.29)$$

Sammenhengen mellom trykk og volum under reversible adiabatiske prosesser finner vi ved å sette inn  $T = pV/nR$  inn i (2.28), med resultatet

$$p V^\gamma = \text{konstant}. \quad (2.30)$$

Dette kalles ofte den *adiabatiske tilstandslikning* eller *Poissons likning*<sup>2</sup>, og definerer en *adiabat*. Konstanten bestemmer *hvilken* adiabat det dreier seg om. Da

<sup>2</sup>Siméon-Denis Poisson (1781–1840), fransk matematisk fysiker. Også kjent for grunnleggende arbeider i elastisitetsteori, for "de store talls lov", og for Poisson-fordelingen i statistikk.

$\gamma = C_p/C_V$  er større enn 1 vil adiabaten gjennom et punkt i et  $p$ - $V$ -diagram være steilere enn isotermen gjennom samme punkt (Fig. 2.9). La meg avslutningsvis understreke at de sammenhengene vi nettopp har utledet ikke gjelder generelt, bare for en ideell gass.

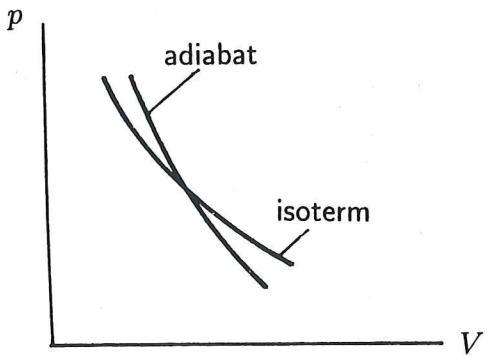


Fig. 2.9 Adiabaten for en ideell gass har en helning som er  $\gamma$  ganger større enn helningen av isotermen gjennom samme punkt i volum-trykk-diagrammet.

For luft er  $\gamma \approx 3,5/2,5 = 1,4$  fordi både  $O_2$  og  $N_2$  er toatomige gasser (se forrige avsnitt). Luft er en dårlig varmeleder, så for luft er det ofte en god tilnærming å betrakte prosesser som adiabatiske.

#### Meteorologisk anvendelse

Som en interessant anvendelse av den adiabatiske tilstandslikningen skal vi forsøke å beregne hvorledes temperaturen varierer med høyden i de nedre luftlag. Strømninger i nedre del av atmosfæren, troposfæren (opp til omlag 20 kms høyde), transporterer luft oppover og nedover. Når lufta stiger til områder med lavere trykk utvider den seg. Luft er, som nevnt ovenfor, en dårlig varmeleder så utvidelsen kan betraktes som nær adiabatisk. Derfor synker temperaturen.

Vi ønsker å beregne temperaturendringen  $dT$  over høydeforskjellen  $dz$ , der  $z$  er høyden over bakken. Vi beregner dette via trykket:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{dT}{dp} \frac{dp}{dz}. \quad (2.31)$$

Den adiabatiske tilstandslikning (2.29),  $p = konstant \cdot T^{\gamma/(\gamma-1)}$ , gir sammenhengen mellom trykk- og temperatur-endringer:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{p}{T}. \quad (2.32)$$

Den gjenstår å finne sammenhengen mellom trykkendring  $dp$  og høydeforskjell  $dz$ . Trykket på undersiden av et luftelement med høyde  $dz$  må være større enn på oversiden for å opprettholde hydrostatisk likevekt (se figur). Hvor meget større? Massen av et luftelement med tverrsnitt  $A$  er lik volumet  $A dz$  ganger massetettheten  $Mn/V$ , der  $M$  er midlere molvekt (ca 29 g/mol). Ved å bruke at luft med god tilnærming er en ideell gass, dvs  $V = nRT/p$  får vi massetettheten lik

$Mp/(RT)$ . Kraftlikevekten på luftelementet blir da

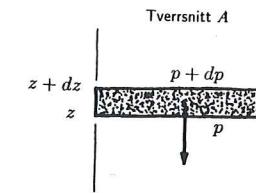


Fig. 2.10 Vekten av et luftvolum må balanseres av en trykkforskjell.

$$A dp + A dz \frac{Mp}{RT} g = 0, \quad \text{dvs} \quad \frac{dp}{dz} = -\frac{Mgp}{RT}. \quad (2.33)$$

Innsetting av (2.32) og (2.33) i (2.31) gir

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{Mg}{R} = -9,8 \text{ K/km}, \quad (2.34)$$

når tallverdiene  $\gamma = 1,4$ ,  $M = 29 \text{ g/mol}$ ,  $g = 9,8 \text{ ms}^{-2}$  og  $R = 8,314 \text{ J/(K mol)}$  innsettes. I virkeligheten er temperaturfallet noe mindre, omlag 6 K/km, fordi vi har neglisjert en viktig effekt: Lufta er ikke tørr, men inneholder vanndamp. Vanndamp vil ved avkjøling kondensere til vann og avgje varmeenergi (latent varme) som gjør at avkjølingen blir mindre. Vårt resultat gjelder for en *tørr* atmosfære.

Arbeidet i en adiabatisk prosess ved en volumendring fra  $V_1$  til  $V_2$  kan en lett beregne for en ideell gass når varmekapasitetene er konstant. Ved å sette Poissons likning (2.30),  $p = kV^{-\gamma}$ , for trykket inn i uttrykket (2.3) for arbeidet får vi (med konstanten kalt  $k$ )

$$W = \int_{V_1}^{V_2} kV^{-\gamma} dV = \frac{k}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) = \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{1-\gamma}, \quad (2.35)$$

der  $p_i = k V^{-\gamma}$ , ( $i = 1, 2$ ), er de tilsvarende trykkene.

En omforming av dette uttrykket for arbeidet er illustrerende. Siden det er en ideell gass er  $p_1V_1 = nRT_1$  og  $p_2V_2 = nRT_2$ , uttrykt ved temperaturene for begynnelse- og slutt-tilstand. Videre er

$$1 - \gamma = 1 - \frac{C_p}{C_V} = -\frac{C_p - C_V}{C_V} = -\frac{nR}{C_V},$$

vha (2.21). Innsatt i (2.35) fås

$$W = -C_V(T_2 - T_1) = -\Delta U,$$

da den indre energi for en ideell gass avhenger bare av temperaturen for en ideell gass. Dette sluttvaret er det vi måtte vente. Som allerede nevnt i (2.11) er det simpelthen første hovedsetning (2.8) når  $Q = 0$ .

$\gamma = C_p/C_V$  er større enn 1 vil adiabaten gjennom et punkt i et  $p$ - $V$ -diagram være steilere enn isotermen gjennom samme punkt (Fig. 2.9). La meg avslutningsvis understreke at de sammenhengene vi nettopp har utledet ikke gjelder generelt, bare for en ideell gass.

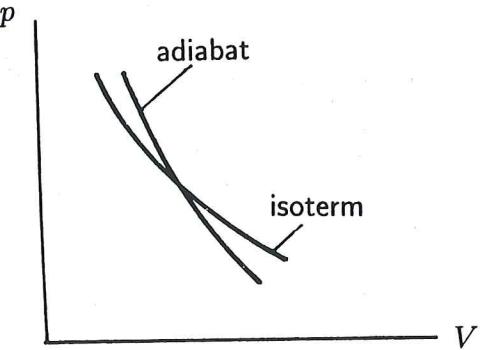


Fig. 2.9 Adiabaten for en ideell gass har en helning som er  $\gamma$  ganger større enn helningen av isotermen gjennom samme punkt i volum-trykk-diagrammet.

For luft er  $\gamma \approx 3,5/2,5 = 1,4$  fordi både  $O_2$  og  $N_2$  er toatomige gasser (se forrige avsnitt). Luft er en dårlig varmeledder, så for luft er det ofte en god tilnærming å betrakte prosesser som adiabatiske.

#### Meteorologisk anvendelse

Som en interessant anvendelse av den adiabatiske tilstandslikningen skal vi forsøke å beregne hvorledes temperaturen varierer med høyden i de nedre luftlag. Strømninger i nedre del av atmosfæren, troposfæren (opp til omlag 20 kms høyde), transporterer luft oppover og nedover. Når lufta stiger til områder med lavere trykk utvider den seg. Luft er, som nevnt ovenfor, en dårlig varmeledder så utvidelsen kan betraktes som nær adiabatisk. Derfor synker temperaturen over bakken. Vi ønsker å beregne temperaturendringen  $dT$  over høydeforskjellen  $dz$ , der  $z$  er høyden over

Vi ønsker å beregne temperaturendringen  $dT$  over høydeforskjellen  $dz$ , der  $z$  er høyden over bakken. Vi beregner dette via trykket:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{dT}{dp} \frac{dp}{dz}. \quad (2.31)$$

Den adiabatiske tilstandslikning (2.29),  $p = konstant \cdot T^{\gamma/(\gamma-1)}$ , gir sammenhengen mellom trykk- og temperatur-endringer:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{p}{T}. \quad (2.32)$$

Den gjenstår å finne sammenhengen mellom trykkendring  $dp$  og høydeforskjell  $dz$ . Trykket på undersiden av et luftelement med høyde  $dz$  må være større enn på oversiden for å opprettholde hydrostatisk likevekt (se figur). Hvor meget større? Massen av et luftelement med tverrsnitt  $A$  er lik volumet  $A dz$  ganger massetettheten  $Mn/V$ , der  $M$  er midlere molvekt (ca 29 g/mol). Ved å bruke at luft med god tilnærming er en ideell gass, dvs  $V = nRT/p$  får vi massetettheten lik

$Mp/(RT)$ . Kraftlikevekten på luftelementet blir da

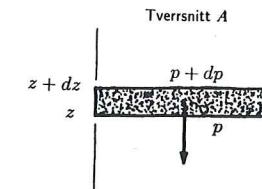


Fig. 2.10 Vekten av et luftvolum må balanseres av en trykkforskjell.

$$A dp + A dz \frac{Mp}{RT} g = 0, \quad \text{dvs} \quad \frac{dp}{dz} = -\frac{Mgp}{RT}. \quad (2.33)$$

Innsetting av (2.32) og (2.33) i (2.31) gir

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{Mg}{R} = -9,8 \text{ K/km}, \quad (2.34)$$

når tallverdiene  $\gamma = 1,4$ ,  $M = 29 \text{ g/mol}$ ,  $g = 9,8 \text{ ms}^{-2}$  og  $R = 8,314 \text{ J/(K mol)}$  innsettes. I virkeligheten er temperaturfallet noe mindre, omlag 6 K/km, fordi vi har neglisjert en viktig effekt: Lufta er ikke tørr, men inneholder vanndamp. Vanndamp vil ved avkjøling kondensere til vann og avgje varmeenergi (latent varme) som gjør at avkjølingen blir mindre. Vårt resultat gjelder for en *tørr* atmosfære.

Arbeidet i en adiabatisk prosess ved en volumendring fra  $V_1$  til  $V_2$  kan en lett beregne for en ideell gass når varmekapasitetene er konstant. Ved å sette Poissons likning (2.30),  $p = kV^{-\gamma}$ , for trykket inn i uttrykket (2.3) for arbeidet får vi (med konstanten kalt  $k$ )

$$W = \int_{V_1}^{V_2} kV^{-\gamma} dV = \frac{k}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) = \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{1-\gamma}, \quad (2.35)$$

der  $p_i = k V^{-\gamma}$ , ( $i = 1, 2$ ), er de tilsvarende trykkene.

En omforming av dette uttrykket for arbeidet er illustrerende. Siden det er en ideell gass er  $p_1V_1 = nRT_1$  og  $p_2V_2 = nRT_2$ , uttrykt ved temperaturene for begynnelse- og slutt-tilstand. Videre er

$$1 - \gamma = 1 - \frac{C_p}{C_V} = -\frac{C_p - C_V}{C_V} = -\frac{nR}{C_V},$$

vha (2.21). Innsatt i (2.35) fås

$$W = -C_V(T_2 - T_1) = -\Delta U,$$

da den indre energi for en ideell gass avhenger bare av temperaturen for en ideell gass. Dette sluttvaret er det vi måtte vente. Som allerede nevnt i (2.11) er det simpelthen første hovedsetning (2.8) når  $Q = 0$ .

## 2.10 Entalpi

For åpne systemer der systemet kan gjøre arbeid mot det ytre trykk  $p$  er det nyttig å innføre kombinasjonen

$$H = U + pV, \quad (2.36)$$

kalt *entalpi*. Denne entalpien  $H$  spiller omlag samme rolle ved isobare prosesser (konstant trykk) som den indre energi  $U$  ved isokore prosesser (konstant volum). Dersom  $H$  er konstant i en prosess kalles prosessen *isentalpisk*. Vi skal se et eksempel i neste avsnitt.

Da endringer i  $H$  er gitt ved

$$dH = dU + d(pV) = dU + p dV + V dp, \quad (2.37)$$

kan en uttrykke termodynamikkens første lov  $dQ = dU + p dV$  som

$$dQ = dH - V dp, \quad (2.38)$$

når det bare er  $p dV$ -arbeid. Ved konstant trykk er derfor  $dQ = dH$ , og varmekapasiteten ved *konstant trykk* er<sup>3</sup>

$$C_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p,$$

dvs

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (2.39)$$

Dette kan sammenliknes med  $C_V = (\partial U / \partial T)_V$  ved konstant volum, og illustrerer setningen ovenfor om at  $H$  spiller omlag samme rolle ved isobare prosesser som  $U$  ved isokore prosesser.

<sup>3</sup>Det følger forsåvidt direkte av

$$C_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{dU + pdV}{dT} \right)_p = \left( \frac{d(U + pV)}{dT} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p.$$

## 2.11 Joule-Thomson-effekten

## 2.11 Joule-Thomson-effekten

I Joule-Thomson-eksperimentet<sup>4</sup> presses en strømmende gass gjennom en dyses eller en porøs plugg. Dysen er så trang at gasstettheten er atskillig lavere bak dysen enn foran (Fig. 2.11). Systemet er varmeisolert.

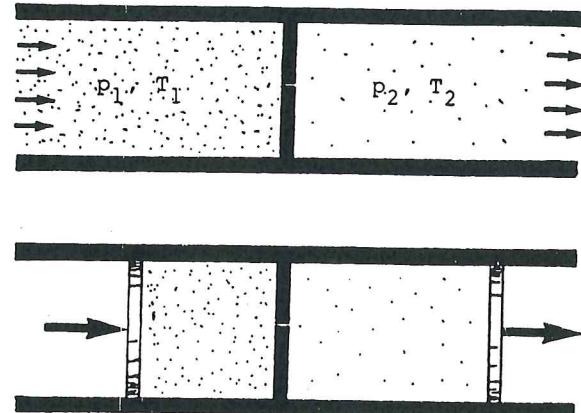


Fig. 2.11 Joule-Thomson-eksperimentet.

La oss følge en viss gassmengde gjennom dysen. For å bedre forståelsen tenker vi oss at denne gassmengden er avgrenset ved to stempler, ett på hver side av dysen. La trykket på venstre side være konstant lik  $p_1$ , på høyre side  $p_2$ .

Arbeidet som stemplet til høyre gjør på omgivelsene er

$$\int_0^{V_2} p_2 dV = p_2 V_2.$$

Arbeidet som omgivelsene gjør på gassen vha det venstre stemplet er  $-p_1 V_1$ . Vi kan anvende første lov på gassmengden. Da det ikke er varmeutveksling er  $dQ = 0$ , og første lov gir

$$dQ = \Delta U + W = U_2 - U_1 + p_2 V_2 - p_1 V_1 = 0. \quad (2.40)$$

Dvs

$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1,$$

<sup>4</sup>Joule-Thomson-effekten er også kalt Joule-Kelvin-effekten, fordi William Thomson i 1892 ble baron Kelvin of Largs. Han må ikke forveksles med den mangslungne Benjamin Thompson, grev von Rumford, som oppklarte hva varme egentlig var, eller med Joseph John Thomson som fikk nobelprisen 1906 for å ha vist at elektronet har partikkelnatur, eller med sistnevntes sønn George Paget Thomson som fikk nobelprisen 1937 for å ha vist at elektronet har bølgenatur.

eller

$$H_2 = H_1. \quad (2.41)$$

Prosessen er irreversibel fordi det er en endelig trykkforskjell over dysen, slik at en ikke kan reversere gass-strømmen ved et infinitesimalt inngrep. Likevel er prosessen isentalpisk i den forstand at slutt-entalpien er lik start-entalpien.

Vil det være noen temperaturendring i gassen? Størrelsen

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (2.42)$$

er et mål for temperaturendringen, og kalles *Joule-Thomson-koeffisienten* for gassen. Den kan ha begge fortegn, både avkjøling og oppvarming kan forekomme. Vi skal i kap. 5 uttrykke Joule-Thomson-koeffisienten ved målbare størrelser.

## 2.12 Carnot-prosessen

Vi skal nå se på en enkel og viktig kretsprosess, *Carnot-prosessen*<sup>5</sup>. Det er en reversibel kretsprosess som består av to isoterme og to adiabatiske prosesser (Fig. 2.12).

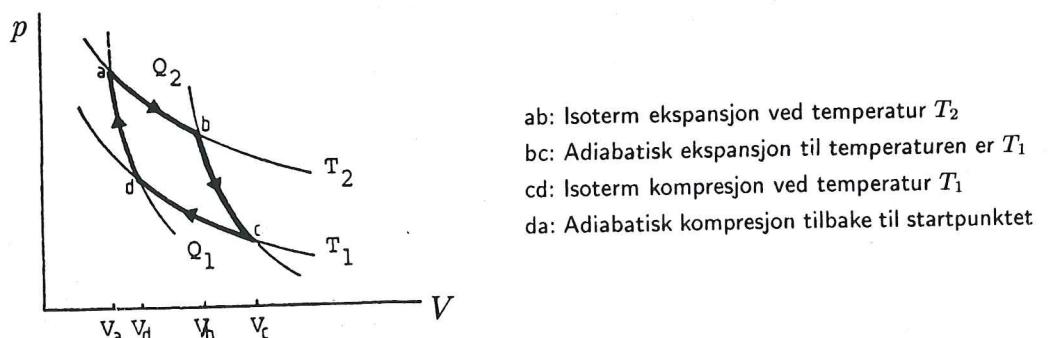


Fig. 2.12 Carnotprosessen i et  $p$ - $V$ -diagram.

I de adiabatiske prosessene er det pr. definisjon ingen varmeutveksling med omgivelsene. La  $Q_2$  være den tilførte varmemengde pr. omløp, og  $Q_1$  den avgitte varmemengde pr. omløp. Når kretsprosessen kjøres i negativ omløpsretning slik som pilene i Fig. 2.11 viser er  $Q_2 > 0$  og  $Q_1 < 0$ . Siden den indre energi er uendret

<sup>5</sup>Sadi Carnot (1796–1832), fransk militær ingeniør. Hans far, Lazare Carnot, også militær ingeniør, var interessert i samme problemstillinger som Sadi, og er kjent i fransk historie som "den store Carnot" fordi han var en av lederne i den franske revolusjon.

I 1820-årene var den industrielle revolusjon i full sving, og dampmaskinen var den ledende teknologi. Spørsmålet var da (som nå) hvorledes en skulle få mest mulig arbeid ut av en gitt mengde brensel, og det var dette som Sadi Carnot tok for seg i 1824. Vi kommer tilbake til dette spørsmålet og til Carnot i kap. 3.2.

etter at et omløp er gjennomført gir termodynamikkens første lov at utført arbeid pr. omløp er lik netto tilført varmeenergi:

$$W = Q_1 + Q_2. \quad (2.43)$$

Virkningsgraden  $\eta$  for prosessen defineres naturlig som forholdet mellom arbeidet  $W$  som vi får ut og tilført varmeenergi  $Q_2$ :

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2}. \quad (2.44)$$

La oss nå ta  $n$  mol av en ideell gass som arbeidssubstans. Vi forutsetter kjenntak til at for en ideell gass er den indre energi en funksjon av temperaturen alene, likn. (2.20). Da vil den indre energi ikke endre seg i de isoterme prosessene. Under ekspansjonen ab vil derfor den tilførte varmeenergi  $Q_2$  gå med til ekspansjonsarbeidet:

$$Q_2 = \int_{V_a}^{V_b} p \, dV = nRT_2 \ln \frac{V_b}{V_a}. \quad (2.45)$$

Helt tilsvarende får vi

$$Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_d}{V_c}. \quad (2.46)$$

La oss så bruke adiabatlikningen (2.28) til å knytte sammen volumene  $V_b$  og  $V_c$  med temperaturene:

$$T_2 V_b^{\gamma-1} = T_1 V_c^{\gamma-1}. \quad (2.47)$$

Langs adiabaten da får vi tilsvarende

$$T_2 V_a^{\gamma-1} = T_1 V_d^{\gamma-1}. \quad (2.48)$$

Av de to siste likningene får vi to uttrykk for temperaturforholdet:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_c}{V_b} \right)^{\gamma-1} = \left( \frac{V_d}{V_a} \right)^{\gamma-1}. \quad (2.49)$$

Det kan bare være tilfelle om  $V_c/V_b = V_d/V_a$ , dvs

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}.$$

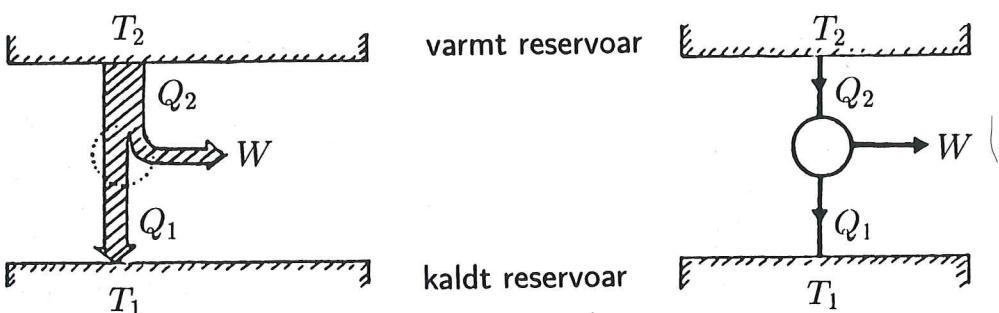
Innsetting for  $V_d/V_c$  i (2.46), og sammenlikning med (2.45), gir

$$Q_1 = -nRT_1 \ln \frac{V_b}{V_a} = -Q_2 \frac{T_1}{T_2}. \quad (2.50)$$

Bruk av dette uttrykket i (2.44) gir følgende virkningsgrad  $\eta_C$  for Carnotprosessen med ideell gass som arbeidssubstans:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (2.51)$$

Som vi skal se i neste kapittel har dette resultatet universell gyldighet, og er ikke betinget av at en ideell gass er brukt som arbeidssubstans i kretsprosessen. I figur 2.13 har vi skissert Carnotprosessen i to ulike framstillinger.



**Fig. 2.13** Energiflyten i Carnotprosessen. I venstre diagram antyder tykkelsen av pilen størrelsen på den tilsvarende energimengden.

Carnotprosessen er *reversibel*, den kan reverseres ved små endringer i ytre parametre. For å få dette realisert må systemet i de to isoterme prosessene utveksle energi med omgivelser med samme temperatur. Omgivelser som kan holde samme temperatur selv om en varmemengde tilføres, kalles varmereservoar. Et varmereservoar er altså et legeme som er så stort at avgivelse eller absorpsjon av varmeenergi praktisk talt ikke endrer reservoarets temperatur. Denne idealiseringen er nyttig for teorien, og i mange situasjoner en rimelig tilnærming til realistiske forhold.

La oss nå ta reversibiliteten av Carnotprosessen på alvor og reversere den fullstendig. I den reverserte prosessen har både varmemengder og arbeid motsatt fortegn i forhold til den opprinnelige prosess. Konkret så tilføres en varmemengde fra det kalde reservoaret, og ved å utføre et arbeid på arbeidssubstansen kan vi få overført en varmemengde til det varme reservoaret. Denne reverserte Carnotprosessen vil spille en viktig rolle i de generelle bevisene vi kommer til i forbindelse med termodynamikkens andre lov. Og den er basis for varmepumper og kjølemaskiner (kapittel 3.3).

### Oppgaver

- Din siste middag var meget solid, på 1500 kilokalorier, og oppatt av slanking går du i helsestudio og løfter vekter. Når du løfter en manual på 30 kg 2 meter hvert 10 s, hvor lang tid trenger du for å bruke like mye energi? Anta at den grunnleggende metabolismen i kroppen din krever ca. 75 kcal/h, og at kroppen har en effektivitet på ca. 25%. (1 kalori (cal) = 4,184 J. I ernærings-, helse- og slanke-litteratur brukes dessverre ofte enheten "kalori" i betydningen kilokalori.).
- Varmekapasiteten for silisium måles ved å slippe 1,5 kg silisium som holder 40°C oppi 3 kg vann ved 25°C. Systemet, som er varmeisolert fra omgivelsene, kommer til likevekt ved 26,2°C. Beregn spesifikk varmekapasitet for silisium ut fra disse resultatene.
- En ideell gass utvider seg under konstant trykk fra volumet  $V_i$  til volumet  $4V_i$ , og komprimeres så isotermt til volumet  $V_f$  slik at totalt arbeid er null. Beregn  $V_f/V_i$ .
- Ved bråbremsing stanses en 1 tonns bil som kjører 50 km/h. Anta at varmen som utvikles pga friksjon mellom bremsetromler og bremsesko varmer opp 5 kg bremsetromler pr. hjul. Varmeledning kan en se bort fra. Hva blir temperaturøkningen i bremsetromlene? (Varmekapasitetet for jern er gitt i Tabell 2.)
- En studenthybel på 4 m × 6 m × 6 m holder 25°C en morgen. Studenten slår på sin 150 W vifte før han forlater hybelen for at rommet skal bli kjøligere og behageligere til kvelds. Anta at vinduet er lukket, se bort fra varmeledning gjennom vegger og vindu, og estimer romtemperaturen når han kommer tilbake 10 timer senere.
- En person i ro avgir omlag 400 kJ pr. time. Anta at ventilasjonsanlegget svikter i et auditorium med 100 personer. Hvor mye vil den indre energi for lufta i auditoriet øke de første 10 minuttene etter at ventilasjonen sviktet? Hvor mye vil den indre energi for systemet av auditoriet og alle personene øke i samme tidsrom?
- Tre ulike muligheter for å varme opp et rom er (i) å brenne stearinlys, (ii) å la strykejernet stå påslått, eller (iii) solstråling gjennom vinduet. Når en betrakter rommet pluss inventar (lys, strykejern) som systemet, er det i hvert av de tre tilfellene varme eller arbeid som gir oppvarmingen?
- Ved fordampning brukes en del av fordampningsvarmen til å gjøre arbeid mot det ytre trykk. For vann ved atmosfæretrykk og 100°C er fordampningsvarmen 40,7 kJ/mol. Hvor stor del av denne går med til arbeid mot det ytre trykk? Anta at vanndamp er en ideell gass, og neglisjer volumet av vann i forhold til volumet av gassen. (Gi en kvantitativ rettferdigjørelse av den siste antagelsen!)
- Lydhastigheten  $v_s$  i en gass med trykk  $p$  og tetthet (masse pr. volumenhet)  $\tilde{\rho}$  er gitt ved uttrykket

$$v_s = \sqrt{\frac{\gamma p}{\tilde{\rho}}},$$

- der  $\gamma = C_p/C_V$ . Hva er lydhastigheten i argon og i oksygen ved 300 K?
- Ildkulen ved en uranbombeeksplosjon består av en gass med temperatur 300 000 K og radius 15 m like etter detonasjonen. Estimer radien av denne gasskulen idet temperaturen er nede på 1000 K, dersom du antar adiabatisk ekspansjon med  $\gamma = 1,4$ .
  - En varmeisolert elektrisk motstand under konstant trykk  $p$  mottar elektrisk energi ved konstant effekt  $P$ , og en måler  $T(t)$ , hvorledes motstandens temperatur  $T$  øker som funksjon av tida  $t$ . Finn motstandens varmekapasitet  $C_p(t)$  som funksjon av tida i dette eksperimentet. For et visst metall finnes med god tilnærming

$$T(t) = T_0 [1 + a(t - t_0)]^{1/4}$$

i et visst temperaturområde, der  $a$ ,  $t_0$  og  $T_0$  er konstanter. Beregn temperaturavhengigheten til  $C_p$  i dette temperaturintervalllet.

12. Et mol av en van der Waals gass har tilstandslikningen

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2},$$

der  $a$  og  $b$  er konstanter. Vi antar at varmekapasiteten ved konstant volum,  $C_V$ , er konstant.

Vis at under reversible adiabatisk prosesser med denne gassen gjelder

$$T(V - b)^{R/C_V} = \text{konstant},$$

og

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b)^{1+R/C_V} = \text{konstant}.$$

Hva kan du si om grensetilfellet  $a = b = 0$ ?

## Kapittel 3

# TERMODYNAMIKKENS ANDRE LOV

### 3.1 Energibevarelse er ikke alt

I forrige kapittel fokuserte vi på termodynamikkens første lov, som var et krav om energibevarelse. I dette kapitlet innfører vi termodynamikkens andre lov, som setter restriksjoner på prosesser som ville vært tillatt dersom energibevarelse hadde vært det eneste kravet. Vi vil se at ulike former for energi ikke er ekvivalente; energi har ikke bare kvantitet, men også kvalitet. Et enkelt eksempel er en kopp varm kaffe som står i en kaldere rom og langsomt avkjøles ved å avgive energi til lufta i rommet. Den motsatte prosessen der en kopp kald kaffe varmes opp ved at lufta i rommet avkjøles, forekommer ikke selv om det rent *energimessig* ikke er noe i veien for prosessen. Et annet eksempel er en stein som faller på bakken, og steinens kinetiske energi går over til oppvarming av stein og bakke. Den motsatte prosessen der steinen hever seg under avkjøling av stein og bakke, ser vi heller ikke.

Det må altså finnes et tilleggsprinsipp utover energibevarelse, og dette prinsippet er *termodynamikkens andre lov*. Det er to klassiske formuleringer av denne, Kelvins formulering<sup>1</sup> og Clausius<sup>2</sup> formulering:

<sup>1</sup>Kalles også for Kelvin-Plancks formulering. Den tyske fysiker Max C. E. L. Planck (1858–1947) er mest kjent for innføringen av virkningskvantet  $h$ , Plancks konstant, men var først og fremst termodynamiker.

<sup>2</sup>Rudolf J. E. Clausius (1822–88), tysk fysiker, som gjorde grunnleggende arbeider både i kinetisk gassteori, termodynamikk og elektrolytt-teori. Han innførte begrepet *entropi* som vi snart kommer til.