

2.4 Varme og 1. hovedsetning [LHL 15; YF 19.4]

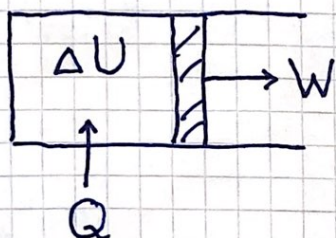
(17)

Første hovedsetning slår fast hva varme er:

Varme er energioverføring som skyldes temperaturforskjeller

Mekanismer for varmetransport er varmeledning, stråling og konveksjon (strømning). Mer senere.

Alle andre former for energioverføring er arbeid. Dermed, pga energibevarelse:



$$Q = \Delta U + W$$

↑ ↑ ↑
tilført varme endring i indre energi utført arbeid

For små endringer: $dQ = dU + dW$

Dvs, Q og W er prosessvariable, og dQ og dW er ikke totale differensialer.

Energienheten kalori:

1 cal = energimengden som øker T fra 14.5 til 15.5 °C i 1 g H_2O ved $p=1$ atm.
= 4.184 J

Innen kjemi: $1 \text{ kcal/mol} = 4184 \text{ J/mol}$
 $\approx 6.95 \cdot 10^{-21} \text{ J}$
 $\approx 43.4 \text{ meV}$ } pr partikkel

2.5 Kretsprosesser. Adiabatisk prosess

[LHL 15.1 ; YF 19.4+19.5]

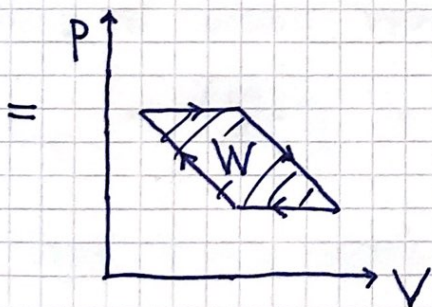
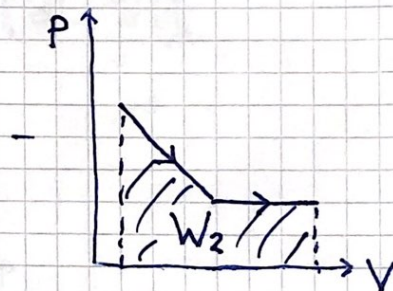
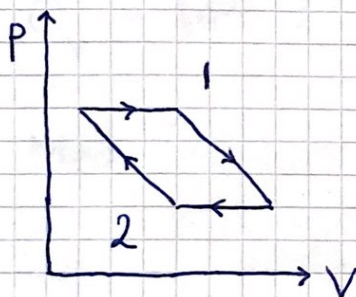
Kretsprosesser er sentrale i diverse praktiske innretninger, som kjøleskap, varmepumper, forbrenningsmotorer etc.

Starter og ender i samme tilstand

$$\Rightarrow \Delta U = 0 \quad (\text{da } U \text{ er tilstandsfunksjon})$$

$$\stackrel{\text{1. lov}}{\Rightarrow} Q = W \quad \text{for en kretsprosess}$$

Arbeid pr syklus :



Dvs: Netto arbeid W utført av systemet på omgivelsens tilsvarende omsluttet areal i pV -planet. $W > 0$ når omlop med klokke.

Adiabatisk prosess : $Q=0$ (ingen varmeutveksling mellom system og omgivelser). Da er $\Delta U = -W$ (1. lov)
 Mye mer om kretsprosesser og adiabatisk prosesser senere.

2.6 Varmekapasitet [LHL 15.2; YF 17.5, 19.7]

Hvor mye varme ΔQ må tilføres et system for å øke temperaturen med ΔT ?

Beskrives (tallfestes) med systemets varmekapasitet:

$$\boxed{C = \Delta Q / \Delta T} \quad \text{evt.} \quad C = dQ/dT$$

Vi ser at $[C] = \text{J/K}$.

Siden W , og dermed også Q , avhenger av prosessen, må også C avhenge av prosessen; dvs hvordan vi tilfører varme.

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

$$C_V = (dQ/dT)_V = (dU/dT)_V = (\partial U / \partial T)_V$$

Med konstant trykk p :

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

Hvis vi antar reversibelt arbeid, $dW = p \cdot dV$:

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

- Skal senere vise at $C_p > C_V$ (alltid)
- Siden C er prop. med stoffmengden, er det 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 $C_p - C_v$ [LHL 15.2; YF 19.7]

(20)

$$\begin{aligned} dQ &= dU + dW = dU + p dV \quad \left(\begin{array}{l} \text{1. lov med} \\ \text{rev. arbeid} \end{array} \right) \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + p dV \quad (U = U(T, V)) \end{aligned}$$

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

$$\Rightarrow \boxed{C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} \quad \begin{array}{l} \text{Gjelder} \\ \text{generelt.} \end{array}$$

- Væsker og faste stoffer: Liten $\frac{\partial V}{\partial T}$ (se s. 8)
Dermed er $C_p \approx C_v$. (Men $C_p > C_v$)

- Gasser: Større $\partial V / \partial T$. Dermed $C_p > C_v$.

- Ideell gass: $U = U(T) \Rightarrow \partial U / \partial V = 0$
Dessuten er $\partial V / \partial T = \partial (nRT/p) / \partial T = nR/p$

Dermed: $C_p - C_v = nR$; $C_{pm} - C_{vm} = R$

Stemmer godt for de fleste gasser, så lenge tettheten er lav. Eksperimenter gir videre:

- Atomære gasser (edelgasser): $C_{vm} \approx \frac{3}{2} R$
- Toatomige " (N₂, O₂, ...): $C_{vm} \approx \frac{5}{2} R$
- Metaller (Al, Cu, ...): $C_m \approx 3R$

Dette forklarer vi senere i kurset!

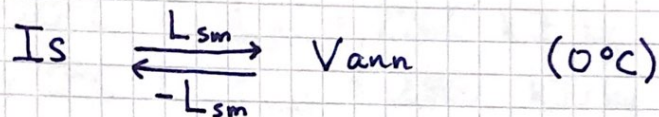
2.8 Latent varme [LHL 13.2; YF 17.6]

(21)

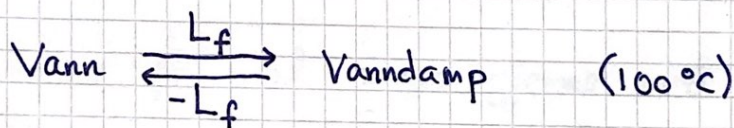
Latent varme L er varme som må tilføres, eller som avgis til omgivelsene, i en faseovergang.

Eks: H_2O

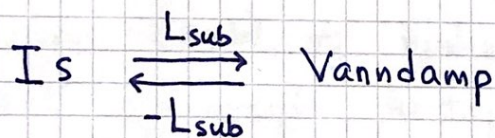
Smelting / Frysing (størkning):



Fordamping / Kondensasjon:



Sublimasjon / Deposisjon:



L går med til:

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

Merk at temperaturen er konstant ved faseovergangen. Tilført varme omdanner mer is til vann uten at T øker. Is og vann er i likevekt ved smelte temperaturen, 0°C ved normalt trykk. Tilsvarende ved fordamping og sublimasjon.

Is ved 0°C : $L_{sm} = 333 \text{ kJ/kg}$ (evt J/g)

Vann ved 100°C : $L_f = 2260 \text{ kJ/kg}$

Is under 0°C : $L_{sub} \approx 2800 \text{ kJ/kg}$

dvs $L_{sub} \approx L_{sm} + L_f$, ikke så uventet.

Latent varme pr mol angis gjerne med liten l :

l_{sm} , l_f , l_{sub}

Varmepumper (Lab) og kjøleskap:

Kjølemediet gjennomgår kretsprosess som involverer både fordamping og kondensasjon.

$\Rightarrow L_f$ en viktig størrelse i slike "maskiner".