

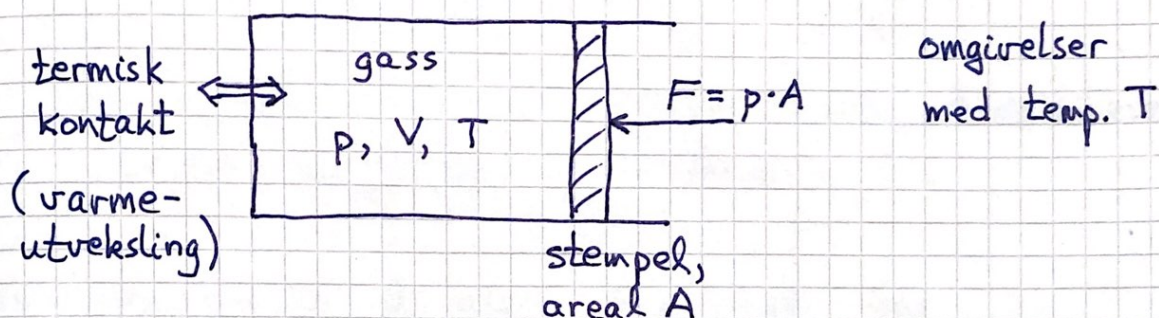
2. Termodynamikkens 1. lov [LHL 15,13; YF 19,20]

11

2.1 Reversibel prosess [LHL 13.3, 13.7 ; YF 20.1]

Idealisert prosess som kan reverseres slik at system og omgivelser returnerer til starttilstanden.

F.eks en svært langsom isotherm kompresjon :



Kraften F økes "uendelig sakte" fra $F_i = p_i \cdot A$ til $F_f = p_f \cdot A$, slik at gassen hele tiden er i termisk likevekt, med veldefinert T (konst.), V (avtagende) og p (økende). Dessuten ingen friksjon (mellom stempel og beholder) eller turbulens (i system eller omgivelser), dvs ingen dissipative effekter.

I praksis : Både umulig og upraktisk.

Alle reelle prosesser er (mer eller mindre) irreversible.

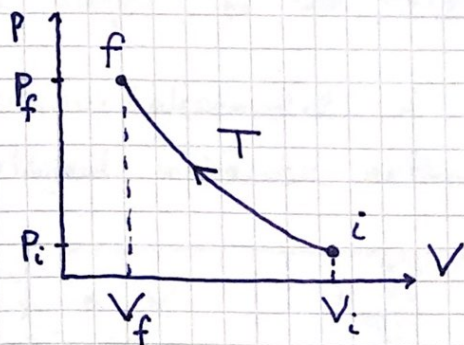
Men : Mange reelle prosesser er tilnærmet reversible.

Notasjon:

(12)

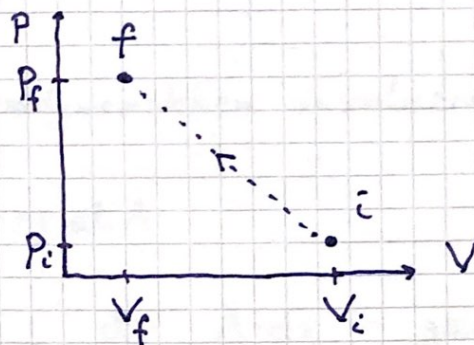
Heltrukne kurver $[p(V) \text{ etc}]$ for reversibel prosess.

Stiplet kurve for irreversibel prosess.



Reversibel.

Likevekt underveis.



Irreversibel. Ikke likevekt underveis.

Vanskelig/umulig å gjøre beregninger for irreversible prosesser.

Men vi kan likevel beregne endringer i tilstandsfunksjoner fra likevektstilstand i til likevektstilstand f , med en "tenkt" reversibel prosess mellom i og f .

I eksemplet ovenfor ser vi at stempelet gjør et arbeid på gassen. Og varme overføres fra gassen til omgivelsene.

Arbeid og varme er de to typene energiutveksling vi har.

2.2 Arbeid

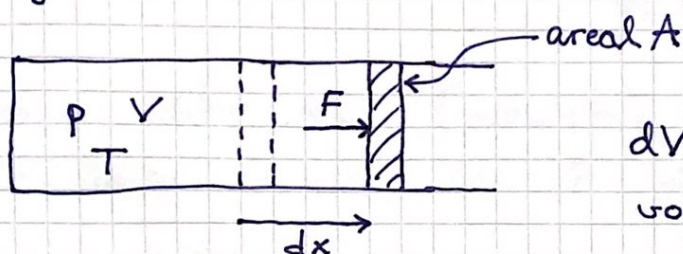
[LHL 13.5; YF 19.2]

(13)

... er energi som utveksles mellom system og omgivelser, og som ikke skyldes temperaturforskjeller.

(I såfall er det varme.)

Standardeksempelet i termodynamikken involverer velkjent mekanisk arbeid:



$$dV = A \cdot dx = \text{gassens volumendring}$$

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

= arbeid utført av systemet på omgivelsene

$$dV > 0 \Rightarrow dW > 0 \quad (\text{siden } p > 0)$$

Dvs: $dW > 0$ betyr at systemet gjør positivt arbeid på omgivelsene; naturlig fortegnvalg med tanke på nytt av mekanisk arbeid utført av ulike maskiner

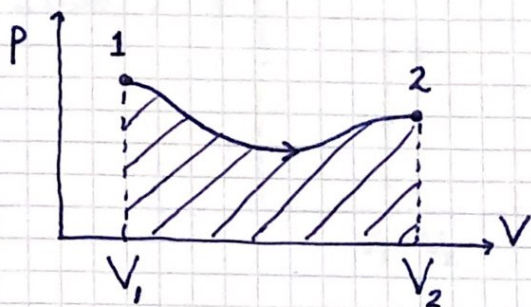
Reversibelt arbeid krever langsom volumendring, med $p_{\text{ytre}} \approx p$ hele tiden. I hvert fall:

$$v_{\text{stempel}} \ll v_{\text{molekyler}} \sim v_{\text{lyd}} \sim 300 - 500 \text{ m/s}$$

[Her betyr " \sim " : av samme størrelsesorden som]

(14)

Generelt, for en reversibel prosess :



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

= arealet under kurven

$$W > 0 \text{ dersom } V_2 > V_1$$

Ser at ulike veier (prosesser) fra 1 til 2 gir ulike mengder arbeid W .

Dvs: W er ikke en tilstandsfunksjon, men en prosessvariabel.

Og generelt blir $\oint p(V) dV \neq 0$, av stor praktisk nytte.

Arbeid i termodynamikken er uløselig knyttet til prosesser og må betraktes som energi som krysser grenseflaten mellom omgivelser og system.

W kan ikke knyttes til en potensiell energi og kinetisk energi, slik vi gjør i mekanikken.

W er ikke en funksjon. Vi kan ikke derivere W , slik vi gjør med f.eks. p , T og V med basis i tilstandsligninger

dW er ikke et såkalt totalt differensial.

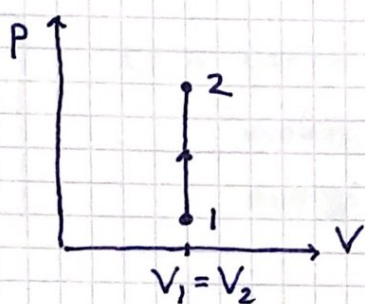
Skriver av disse årsakene gjerne dW , og generelt er dermed

$$\oint dW \neq 0$$

Arbeid i sentrale reversible prosesser:

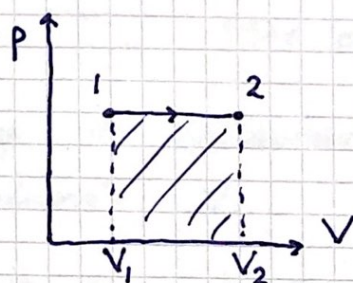
(15)

Isokor:



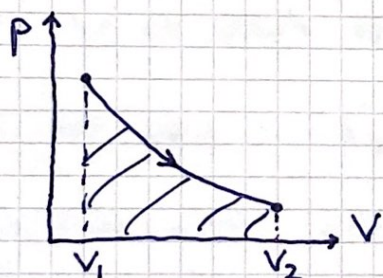
$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = 0$$

Isobar:



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

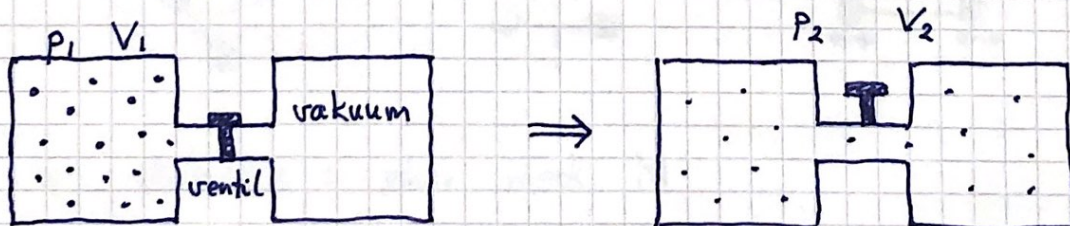
Isoterm, med ideell gass:



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

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

Fri utvidelse:



Med $p > 0$ og $V_2 > V_1$ blir $\int_1^2 p dV > 0$,
men prosessen er irreversibel, slik at
 $\delta W = p dV$ ikke kan brukes.
Vi innser at her er $W = 0$.

2.3 Indre energi [LHL 13.6; YF 19.4+19.6]

(16)



U = indre energi = summen av molekylenes kinetiske og potensielle energi (pga innbyrdes vekselvirkning)

E_k avhenger av molekylenes hastigheter, og dermed temperaturen T . Mer om det senere.

E_p avhenger av avstanden mellom molekylene, og dermed volumet V .

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

For ideell gass: $E_p = 0$, ingen v.v. mellom partiklene

$\Rightarrow U$ er uavh. av $V \Rightarrow U = U(T)$

Atomær gass: $E_k = E_k^{\text{trans}}$

Molekyler med indre frihetsgrader:

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

U er ekstensiv: øker med N

U er en tilstandsfunksjon:

dU er et totalt differensial

$$\oint dU = 0$$