

## Termodynamik förel 2.

2-1

- Rep:
- Temperatur - mät på ett föremåls förmåga att spontant avge energi
  - Allmänna gaslagen  $PV = NkT$   
[approximation som gäller  tunnna gaser]
  - Ekipartition: Varje kvadratisk frihetsgrad har energi  $\frac{1}{2}kT$   
[Gäller i klassisk fysik]

Betrakta ett system med energi  $U$ .

Systemet kan ändra sin energi på två sätt:

- Värme  $Q$ : spontan överföring av energi (heat) från en varmare till en kallare kropp
- Arbete  $W$ : all annan energiändring.

Efter att energin ökats, kan vi inte veta om det skedde i form av värme eller arbete: Man kan inte säga att ett system innehåller så och så mycket värme eller arbete - endast energi!

$$\boxed{\Delta U = Q + W}$$

Termodynamikens första huvudsats.

Säger egentligen:

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Energien bevaras i alla processer} \end{array} \right\}$

eller

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Energien kan bara omvandlas mellan olika former, inte skapas eller förstöras.} \end{array} \right\}$

2-2

Not 1: Energi kan inte förklaras eller definieras utifrån mer grundläggande fysikaliska begrepp - energi är ett grundläggande begrepp i fysiken.

Not 2: enhet 1J (joule).

Not 3: Om  $W > 0$  har vi utfört arbete på systemet  
Om  $W < 0$  har systemet utfört arbete på ett annat system [Schröeders def.!]

Not 4: Om  $Q > 0$  har värme flödat från ett annat system

— " — < — " — till — " —

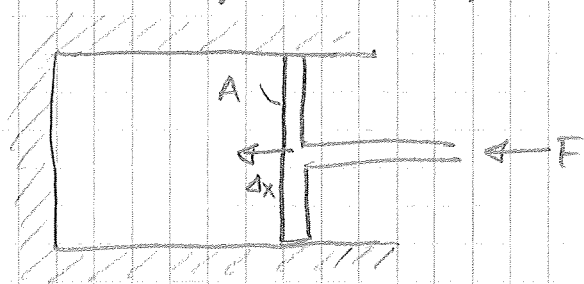
Not 5: I andra böcker skriver man ofta  $dU = dQ + dW$   
Former av värmeöverföring  $Q$

- Ledning: direkt kontakt mellan molekyler gör att snabba förlorar energi till långsamma
- Konvektion: Storskalig rörelse i gas el. vätska (gaver blandas exempelvis)
- Strålning: Överföring av energi genom elektromagnetiska vågor.

Diskutera: 1-26

## Arbete genom kompression

2-3



$$W = F \Delta x \quad (\text{där } F \text{ är i sträckens riktning})$$

Volymen hos gasen minskar

$$\Delta V = -A \Delta x$$

Om kompressionen sker tillräckligt långsamt så kommer trycket i gasen att förbli jämnt fördelat [eg. långsammare än ljudhastigheten i gasen!]

- sådan process kallas krasistatisk.

Då är  $F = PA$

och  $W = PA \Delta x$

$$\boxed{W = -P \Delta V}$$

för arbete genom kompression.  
[Det finns andra former av arbete.]

Eftersom i allmänhet  $P = P(V)$  så måste vi betrakta summan av en rad små volymsändringar

$$W = - \sum_n P(V_n) \Delta V_n \rightarrow$$

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P(V) dV$$

$V_i$  är begynnelsevolymen,  $V_f$  slutvolymen

Två gränfall:

a) Isoterm kompression: så långsam att temperaturen hålls konstant.

b) Adiabatisk kompression: så snabb att inget värme hinner lämna gasen.

(Men fortfarande långsam nog att vara kvarkstatisk)

Ett verkligt förlopp ligger någonstans mellan dessa två

★ Ex. Kompression av ideal gas.

a) Isoterm kompression

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P(V) dV$$

Använd allmänna gaslagen  $P = \frac{NkT}{V}$

Vi har antagit  $T$  konstant.

$$\begin{aligned} \Rightarrow W &= - \int_{V_i}^{V_f} \frac{NkT}{V} dV = - NkT \ln V \Big|_{V_i}^{V_f} \\ &= NkT \ln \frac{V_i}{V_f} \end{aligned}$$

Hur mycket värme lämnar systemet?

$$\Delta U = Q + W$$

Men minns att  $U = \frac{1}{2} Nf kT$  ekvipartitionsteoremet

$$\Delta U = \Delta\left(\frac{1}{2} Nf kT\right) = 0 \quad \text{ty } T \text{ ändras ej!}$$

$$\therefore Q = -W$$

$$Q = - NkT \ln \frac{V_i}{V_f}$$

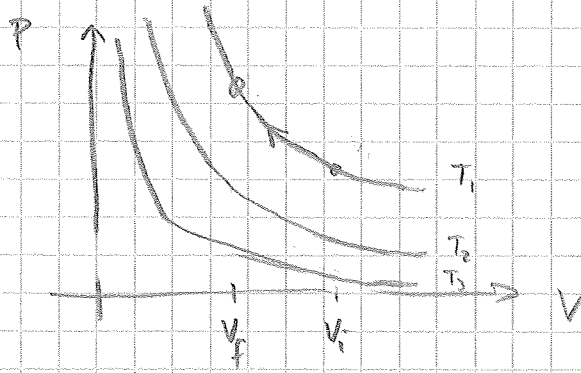
Vid isoterm expansion är  $V_f > V_i$  och  $Q > 0$

$\Rightarrow$  värme tillförs systemet.

[Om det är värmeisolerat kan isoterm {kompression ej (förkomma) expansion}]

Minns: Dessa formler gäller för ideal gas.

Om  $T$  konstant och  $P = \frac{NkT}{V}$   
kan vi teckna  $P(V)$  för en given temperatur



Isotermer.  
isoterm komp. sker  
längs en sådan kurva

b) Adiabatisk kompression.  
Inget värme flöde:  $Q = 0$   
 $\Delta U = Q + W = W$

Ideal gas  $U = \frac{1}{2} f N k T$  temperaturen ökar

Infinitesimal ändring  
$$dU = \frac{1}{2} f N k dT$$

och  $W = -P dV$

$$\frac{1}{2} f N k dT = -P dV$$

Använd allmänna gaslagen för att eliminera  $P$

$$\frac{1}{2} f N k dT = - \frac{NkT}{V} dV$$

$$\frac{f}{2} \frac{dT}{T} = - \frac{dV}{V}$$

Integrera:

$$\frac{f}{2} \ln \frac{T_f}{T_i} = - \ln \frac{V_f}{V_i}$$

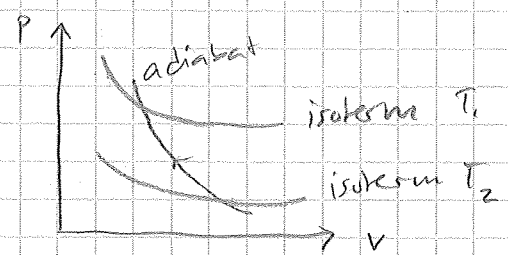
$$\left( \frac{T_f}{T_i} \right)^{f/2} = \frac{V_i}{V_f}$$

$$T_f^{f/2} V_f = T_i^{f/2} V_i$$

$$\Rightarrow \sqrt{T} = \text{konstant.}$$

$$\Rightarrow \boxed{V^\gamma P = \text{konstant}}$$

för adiabatisk process  
där  $\gamma = (f+2)/f$



2-6

( $\gamma = \frac{f+2}{f}$  adiabatiska exponenten)

## Värmekapacitet

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

den mängd värme som krävs för att höja temperaturen, per temperaturenhet

Ej en entydig definition som det står - eftersom temperaturökning också kan åstadkommas genom arbete

$$C = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U - W}{\Delta T}$$

C beror alltså på om arbete utförts på systemet, eller ej.

- a) Om  $W=0$  och inget annat arbete än volymändring skett, så är  $W = -P\Delta V = 0$   
 $\Rightarrow V$  konstant. Därmed vi värmekapaciteten vid konstant volym

$$C_V = \left( \frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V \rightarrow \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Betyder att  $V$  hålls konstant

- b) Om trycket hålls konstant så är  $W = -P\Delta V$   
gasen expanderar vanligtvis  $\rightarrow$  utför arbete på omgivn.

Def. värmecap. vid konst tryck

$$C_P = \left( \frac{\Delta U - (-P\Delta V)}{\Delta T} \right)_P \rightarrow \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

↑

den extra energi vi måste lägga till  
 för att höja systemets temp.pga det  
 arbete systemet utövar på omgivn.  
 vid expansion

Ex. Om  $U$  ges av ekvipartitionsteoremet

$$U = \frac{1}{2} N f k T$$

$$\rightarrow C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{2} N f k T \right) = \frac{N f k}{2}$$

Helium:  $f=3 \rightarrow \frac{3}{2} N k = \frac{3}{2} n R$

För en ideal gas är  $\frac{\partial U}{\partial T}$  samma vid  
 konstant volym som vid konstant tryck och

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{N k T}{P} \right) = \frac{N k}{P}$$

$$\rightarrow C_p = C_v + N k = C_v + n R \quad (\text{ideal gas})$$

För fast ämne i kristallform är  $f=6$   
 och resultatet  $C_v = 3 n R$  för fast ämne  
 kallas för Dulong-Petits lag.

Fig. 1.13-1.14: Vid olika temperaturer är  
 olika många frihetsgrader "inneslagna"  
 (minns: kvanteffekt)

2-8

## Värme vid fasövergång

• Vid en fasövergång, som fast  $\rightarrow$  vätska, vätska  $\rightarrow$  gas, åtgår energi utan att temperaturen ökar.

[Då en kastrull vatten kokar bort tillförs värme kontinuerligt och temperaturen ligger på  $100^\circ\text{C}$ ]

Då är värmekapaciteten odefinierad.

$$C = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{Q}{0} \quad (\text{under fasövergång})$$

Det värme som krävs för att åstadkomma en fasövergång (per massenhet) kallas latent värmen

$L = \frac{Q}{m}$  för att åstadkomma fasövergång, där processen antas ske under konstant tryck.

Ex. Ur tabellen i boken

vatten har  $c_p = 75,29 \text{ J/(K mol)}$  och  $V = 18,068 \text{ cm}^3$  för en mol

latent värme för att koka vatten  $L = 2260 \text{ J/g}$

Hur mycket energi åtgår för att koka bort 2 l vatten som initialt är  $20^\circ\text{C}$ ?

Lösning: Processen sker vid konstant tryck.

Massan är  $m = 2 \text{ kg}$  och  $n = \frac{2000}{18,068} \text{ mol} = 110,7 \text{ mol}$

Värme till  $100^\circ\text{C}$ :  $Q_1 = (100-20) \text{K} \cdot 75,29 \text{ J/(K mol)} \cdot 110,7 \text{ mol}$   
 $= 6,67 \cdot 10^5 \text{ J}$

Fasövergången:  $Q_2 = L \cdot m = 2260 \cdot 2000 \text{ J} = 4,52 \cdot 10^6 \text{ J}$

Summa  $Q = Q_1 + Q_2 = 5,2 \cdot 10^6 \text{ J}$



# Entalpi

För att räkna på processer som sker vid konstant tryck är det praktiskt att definiera entalpin

$$H = U + PV$$

energin hos systemet + det mekaniska arbete som måste utföras för att ge plats åt det under omgivningens tryck  $P$ .

Betrakta en process under konstant tryck (ex. tillföra värme, el. kemisk reaktion)

Entalpi ändras från  $H$  till  $H + \Delta H$ , där

$$\begin{aligned} H + \Delta H &= U + \Delta U + P(V + \Delta V) && \left. \begin{array}{l} \text{ty} \\ \Delta P = 0 \end{array} \right\} \\ &= (U + PV) + (\Delta U + P\Delta V) \\ &= H + (\Delta U + P\Delta V) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (\text{vid konstant tryck})$$

1 lagen:  $\Delta U = Q + W$

Skriv arbetet som  $W = -P\Delta V + W_{\text{övrigt}}$

kompression-expansion      allt annat arbete

alltså:

$$\Delta H = Q + W_{\text{övrigt}} \quad (\text{vid konstant } P)$$

Om inget arbete utom kompression-expansion utförts så

$$W_{\text{övrigt}} = 0 \quad \text{och} \quad \Delta H = Q.$$

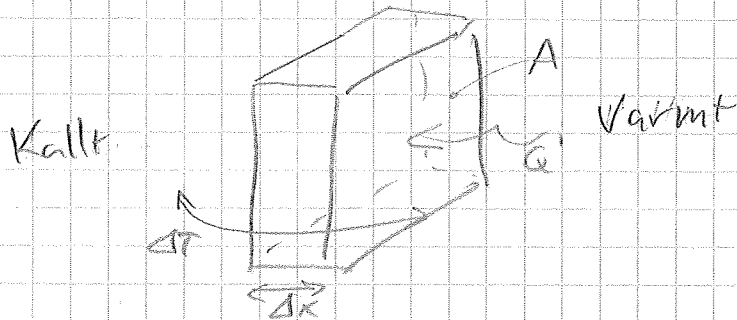
Notera att  $C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$

2-10

# Lite om Processors hastigheter.

## Värmeledning

Värme leds genom en gas, vätska el fast ämne genom kollisioner mellan molekyler.



Betrakta t.ex. en fönstersuta.

Hur mycket värme  $Q$  leds genom på tiden  $\Delta t$ ?

Rimligtvis:

$$Q \propto A$$

$$Q \propto \Delta t$$

$$Q \propto \frac{1}{\Delta x}$$

$$Q \propto \Delta T$$

Sätt ihop

$$\frac{Q}{\Delta t} = -k_t A \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

Tecken:  $\alpha > 0$   
när värme flödar  
i pos. riktning

### Fouriers värmeledningslag.

$k_t$  termisk konduktivitet enhet  $W/m \cdot K$   
beror på materialet ( $k$  även på  $T$  etc.)

Luft:  $k_t = 0,026 W/m \cdot K$

Vatten:  $k_t = 0,6 W/m \cdot K$

Koppars:  $k_t = 400 W/m \cdot K$  (ledningselektroner)

Förklarar varför metall känns kallare än t.ex. trä