Varmi og vinna við fast T eða p

Jafnhita vinna, jafngengt ferli

$$\text{đ}W = dU - \text{đ}Q$$

en jafngengt $\rightarrow$ $\text{đ}Q = \tau d\sigma = d(\tau\sigma)$

í jafnhita ferli

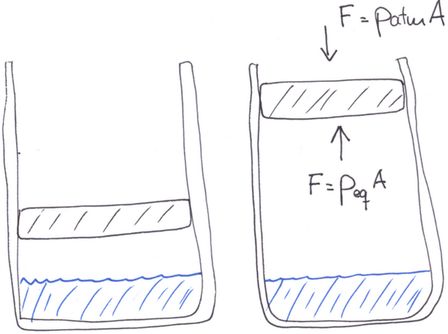
Í slíku ferli er frjálsa orka Helmholtz þægilegri að nota en U

$$\begin{aligned}
\rightarrow \text{đ}W &= dU - \text{đ}Q \\
&= dU - d(\tau\sigma) \\
&= d(U - \tau\sigma) \\
&= dF
\end{aligned}$$

sjálfkrafa tekin með vinnan sem fer í varmaflutning

Jafnþrýstingsvarmi og vinna

T.d. vökvi sýður undir þrýstingi loftsins



Ef rúmmálið breytist um dV þá er vinnan á kerfið

$$\text{đ}w = -p\,dV = -d(pV)$$

Ef $\text{đ}w > 0$

þá er $\text{đ}w$ vinna umhverfisins á kerfinu (frjáls)

Ef $\text{đ}w < 0$

þá er $\text{đ}w$ vinna á umhverfið ekki nýtanleg í annað

$\Downarrow$

Virk vinna

$$\begin{aligned} \text{đ}w' &\equiv \text{đ}w + d(pV) \\ &= dU + d(pV) - \text{đ}Q \\ &= d(U + pV) - \text{đ}Q \end{aligned}$$

Þar sem við höfum skilgreint

$$H = U + pV$$

Enthalpy eða vermi

> H leikur sama hlutverk í jafnþrýstings ferlum og U í jafnrúmmáls ferlum

Jafnþrýstings ferli

Eru sérlega mikilvæg í tveimur útgáfum

* Ferli með vinna = 0

$\hookrightarrow$ $đQ = dH$

t.d. suða vökva í opnu íláti

* Ferli með $d\tau = 0$, $dp = 0$

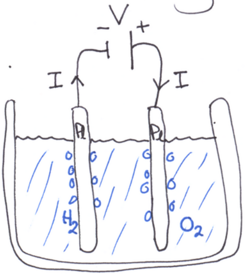
$\hookrightarrow$ $đQ = \tau d\sigma = d(\tau\sigma)$

$$dW' = dW + d(pV)$$
$$= dF + d(pV)$$
$$= dG$$

G: Frjálsa orka Gibbs

Virka vinnan framkvæmd í jafngengu ferli við jafnt hitastig og jafnan þrýsting er ΔG f. kerfið

Efnaverfall og efnagreining



$$H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^+ + SO_4^{--}$$

Gerist alltaf þ. sýran er leyst upp í vatni

Straumur → H^+ fara að neikvæða skautinu og

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

SO_4^{--} fer að jákvæða skautinu

$$SO_4^{--} + H_2O$$
$$\rightarrow H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$$

Rafeindir fara hringinn og í heild

$$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$$

Hvaðan með orka hér?

Virka vinnan til að kljúfa 1 mól af vatni

$$W' = \Delta G = G(H_2O) - G(H_2) - \frac{1}{2}G(O_2)$$

$$\Delta G = -237\,\mathrm{kJ}$$ við herbergishita

það tekur tímann t við spennu V_0

$$\rightarrow W' = \underbrace{(I \cdot t)}_{Q} \cdot V_0$$

tvær rafeindir á eitt H_2O

$$Q = -2N_A e \approx -1{,}93 \cdot 10^5\ \mathrm{Coul.}$$

Minnsta spenna fyrir ferlið er

$$V_0 = \frac{W'}{Q}$$

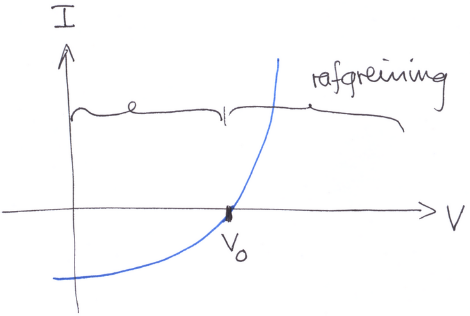
$$= \frac{-\Delta G}{2N_A e} \sim 1{,}229\,\mathrm{V}$$

Sú spenna sem þarf t.þ.a koma ferlinu í gang

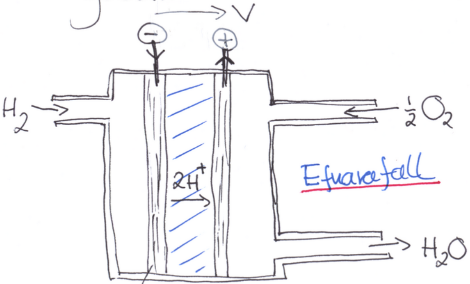
Fyrir $V > V_0$ fer auka-orkan í hitun kerfisins

Jafngengt?

Fyrir $V < V_0$ gongur ferlið í hina áttina ef nógv H_2 og O_2 er við skautin



gassini komið að skautum



Efnarafall

vandi við

* lágan streym þettleika
* fremleiða gass $\Leftrightarrow$ liftúni skauta
* Efni í skautum

Efnavinna (jafngengisferli)

Vinna vegna flæðis einda er efnavinna

Gerum ráð fyrir $U = U(\tau, V, N)$

$$\to dU = \tau\, d\sigma - p\, dV + \mu\, dN$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{VN} \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\tau N} \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{\tau V}$$

$\tau d\sigma$: varmastraumur

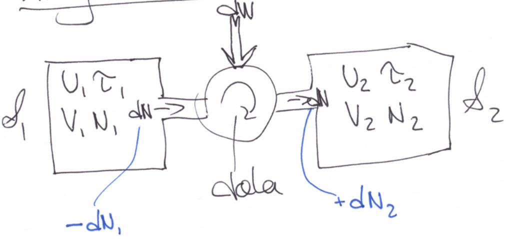
$-pdV$: mekanísk vinna

μdN : efnavinna $\quad \text{đ}W_c$

$$\text{đ}W = -pdV + \mu dN$$

Ef $dV = 0 \to \text{đ}W = \text{đ}W_c = \mu dN$

Athugum eindadælu



Ef $dV = 0$

$$\text{đ}W_c = \text{đ}W_{c1} + \text{đ}W_{c2}$$
$$= \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2$$
$$= (\mu_2 - \mu_1) dN$$

Eindavarðveisla

$-dN_1 = +dN_2$

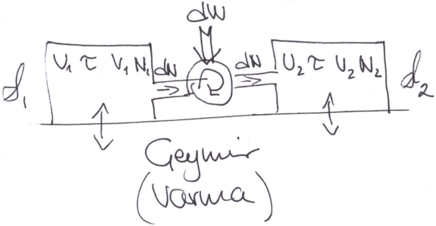
* Efnamættið er vinnan þarf til þ.a. flytja eina eind inn í kerfið frá geymi með efnamætti 0

* Munur efnamættis tveggja kerfa er jafn vinnunni sem þarf til að flytja eind frá öðru þeirra til hins

* Tvö kerfi í sveim jafnvægi hafa sama efnamættið kostar enga vinnu að færa eind milli þeirra.

* Munur á μ_{int} tveggja kerfa er jafn (og með öfugu formerki) mættisþrepinu milli kerfanna sem viðheldur jafnvægisstöðu þeirra

Efnavinna kjörgass



$$dV = 0 \qquad n_2 > n_1$$

almennt f. kjörgas $\quad \mu = \tau \ln\left(\frac{n}{n_Q}\right)$

$$\mu_2 - \mu_1 = \tau\left\{\ln\left(\frac{n_2}{n_Q}\right) - \ln\left(\frac{n_1}{n_Q}\right)\right\}$$

$$= \tau \ln\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

Vélrænvinna við að þjappa við fast hitastig N-eindir frá V_1 til V_2 er

$pV = N\tau$

$$W = -\int p\,dV = -N\tau \int \frac{dV}{V}$$

$$= N\tau \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = N\tau \ln\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

$n_1 = \frac{N}{V_1}$

$n_2 = \frac{N}{V_2}$

$$\rightarrow \frac{W}{N} = \tau \ln\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$