

Elementær termodynamik og kalorimetri

Indhold

1. Hvad er varme?	1
2. Smeltning og fordampning.....	1
3. Indre og ydre energi	3
4. Varmeteorien (termodynamikkens) 1. hovedsætning.....	3
5. Stempelarbejde.....	5
6. Isoterm og adiabatisk tilstandsændring.....	5
8. C_p og C_v for ideale gasser.....	7
9. Varmefylde (specifik varmekapacitet) for faste stoffer og gasser	8
10. Eksperimentel bestemmelse af varmfylde.....	9
11. Kalorimetri	11
12. Smelte- og fordampningsvarme	13
13. Bestemmelse af smeltevarme og fordampningsvarme ved kalorimetri	14

1. Hvad er varme?

På et tidligt tidspunkt i fysikkens historie, har man indset, at der gælder visse bevarelsessætninger for varmemængder. Bringes et varmt og et koldt legeme i kontakt med hinanden, så vil det kolde legeme opvarmes og det varme legeme afkøles – og aldrig omvendt.

Ved sådanne *kalorimetriske* forsøg, finder man altid, at opvarmning af et legeme altid er ledsaget af afkøling af et andet.

På grundlag af sådanne iagttagelser postulerede man eksistensen af et såkaldt ”varmestof”, der var til stede i uforanderlige mængder, som kunne overføres fra et legeme til et andet, og som var resultat af kemiske processer som f.eks. afbrænding, men ikke som resultat af mekaniske processer. (Ganske vidst i modstrid med den måde, man havde lavet ild på i årtusinder).

Lod Rumford (1753 – 1844) konstatere imidlertid, at der ved udboring af kanoner opstod så store varmemængder, at de kunne bringe vand i kog, mens der ikke var nogen påviselig afkøling af andre legemer. Den kalorimetriske teori med varmestoffets uforanderlighed måtte således være forkert.

Hvad Rumford opdagede var, at *mekanisk energi via et gnidningsarbejde blev omdannet til varme*. Med etableringen af energibegrebet er det derfor nærliggende at opfatte varme som en energiform. Denne opfattelse kan dog kun opretholdes, hvis en bestemt mængde mekanisk energi altid omdannes til den samme varmemængde – ellers kunne energisætningen ikke opretholdes.

Alle forsøg med omsætning af mekanisk energi til varme bekræfter imidlertid energisætningen.

I varmelæren beskæftiger man sig egentlig ikke så meget med, hvad varme er, så længe man er i stand til at foretage beregninger med varmemængder.

Med opdagelsen af stoffernes molekylstruktur er det imidlertid nærliggende at henføre varme og temperaturbegrebet til egenskaberne ved stoffernes atomer og molekyler.

Især Ludvig Boltzmann (1844 – 1906) beskæftigede sig med dette og formulerede sine resultater i den *kinetiske molekylteori*. (Den statistiske mekanik).

Hovedhjørnestenen i denne teori er antagelsen:

$$\text{Varmeenergi} = \text{molekylernes kinetiske energi}$$

Denne opfattelse forklarer på en simpel måde en række elementære iagttagelser vedrørende stoffernes opførsel under opvarmning. Men helt afgørende er det også at varmebegrebet dermed er ført tilbage til elementære mekaniske begreber, og at energisætningen igen er reduceret til en sætning om bevarelse af mekanisk energi baseret på Newtons love.

2. Smeltning og fordampning

I et fast stof sidder molekylerne i faste positioner holdt sammen af elektriske kræfter. Molekylerne kan imidlertid vibrere (svinge) om disse positioner. I en grov model for et fast stof kan man opfatte molekylerne som små kugler holdt sammen af spiralfjedre. Stoffets molekyler kan tilføres energi f.eks. ved at slå eller gnide på stoffet. På den måde bringes de ud af deres ligevægtsstilling og udfører svingninger. Jo kraftigere svingningerne er, jo varmere siger vi at legemet er.

I den kinetiske molekylteori viser man, at temperaturen målt i Kelvin er proportional med den middelkinetiske energi af molekylerne.

Kelvin temperaturen (eller den absolutte temperaturskala) har nulpunkt ved $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$, men har i øvrigt den samme inddeling i grader som Celsius skalaen.

Opvarmes et fast stof, kan molekylernes svingninger blive så voldsomme, at de elektriske kræfter ikke længere kan holde molekylerne på deres faste pladser. Molekylerne løsriver sig.

Man siger at stoffet smelter.

Modellen forklarer samtidig den kendsgerning, at smeltning foregår ved en konstant temperatur (smeltepunktet) på trods af fortsat varmetilførsel, indtil alt stoffet er smeltet.

Den tilførte varme (smeltevarmen) bidrager ikke til at hæve temperaturen, men leverer det arbejde, der skal tilføres for at rive molekylerne fra hinanden.

I det smeltede stof er molekylerne ikke længere bundet til faste positioner, men holdes dog sammen af de elektriske kræfter i ”en grød af iturevne fjedre”.

Den varme, der skal tilføres en masseenhed af stoffet for at smelte det, når det i forvejen er opvarmet til smeltepunktet, kaldes for *smeltevarmen*.

Stoffernes forskellige tilstandsformer kaldes for faser, (faststof-fasen, væske-fasen og gas-fasen). Vi har ovenfor beskrevet overgangen fra faststoffasen til væskefasen.

Opvarmes væsken yderligere, vil molekylernes kinetiske energi forøges. Temperaturen vil efterhånden nå et kritisk punkt (kogepunktet for væsken), hvor molekylernes kinetiske energi, (og dermed hastigheden), har nået en sådan størrelse, at et molekyle er i stand til at frigøre sig fra de øvrige molekyler og dermed fra væsken. Væsken bliver omdannet til en gas (damp). Væsken koger.

Ligesom det er tilfældet ved smeltning, sker overgangen til gas-fasen ved konstant temperatur, også selvom der stadig tilføres energi. Den tilførte energi anvendes ikke til at forøge temperaturen (molekylernes middelkinetiske energi), men til at løsrive molekylerne fuldstændig fra hinanden. Når væsken er fordampet bevæger molekylerne sig frit under hyppige sammenstød. Væsken er blevet til en gas.

Den varme, der skal tilføres for at omdanne en masseenhed af væsken til gas, når den i forvejen er opvarmet til kogepunktet kaldes for fordampningsvarmen.

Gassers opførsel, det vil sige sammenhængen mellem tryk rumfang og temperatur, kan forklares ud fra den kinetiske molekylteori. Vi skal dog først studere gasserne eksperimentelt, og dermed udlede gaslovene, før vi vender tilbage til en molekylteoretisk forklaring.

Den beskrivelse, som vi har givet ovenfor er naturligvis stærkt simplificeret. Det bør f.eks. nævnes at molekylerne i en væske har ganske forskellige kinetiske energier, og som man ved, så fordamper en væske fra overfladen, selv om temperaturen er langt fra kogepunktet.

At der skal tilføres varme for at få en væske til at fordampe er imidlertid en velkendt ting.

Eksistensen af et absolut nulpunkt (det vil sige den teoretisk lavest mulige temperatur) er en konsekvens af såvel gaslovene som af den kinetiske molekylteori.

Dette fører til Kelvin skalaen, som har sit nulpunkt ved $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3. Indre og ydre energi

I dagligsprog anvendes begrebet varme ofte i betydningen, at et legeme er varmt, at det har termisk energi.

Vi skal her søge at præcisere begrebet varme, som det anvendes i fysikken, og placere dette begreb i den mest generelle formulering af energisætningen.

Vi har defineret den mekaniske energi af et legeme, som summen af kinetisk og potentiel energi. Da den mekaniske energi vedrører et legemes bevægelse eller position i forhold til andre legemer, kaldes den mekaniske energi også for ydre energi.

Udfører man et gnidningsarbejde på et legeme stiger legemets temperatur. Legemet får en energitilvækst svarende til en forøgelse af molekylernes mekaniske energi. Da denne energi er bundet til legemet, og i øvrigt er uafhængig af ydre forhold, kaldes det for indre energi.

Da en temperaturstigning i dagligsproget betyder, at legemet bliver varmere, var det måske nærliggende, at kalde den indre energi for varmeenergi. Dette gør man imidlertid ikke i den del af fysikken, som kaldes for termodynamikken. I stedet vil vi fra nu af konsekvent anvende betegnelsen indre energi eller eventuel termisk energi, når et legeme opvarmes. Men indre energi, kan godt være andet end termisk energi, for eksempel den energi, som findes i et sprængstof.

Begrundelsen for dette er, at begrebet varme også anvendes i en anden betydning, nemlig som en størrelse, der i lighed med arbejde kan tilføres til eller afgives fra et legeme.

På samme måde, som man adskiller begreberne arbejde og mekanisk energi, vil vi adskille varme fra indre energi.

En varmetilførsel bevirker i almindelighed – men ikke nødvendigvis – en tilsvarende forøgelse af den indre energi (temperaturstigning). Hvis legemet er en maskine, kan en del af den tilførte varme omsættes til mekanisk energi.

Indre energi omfatter også det, man ofte omtaler som kemisk energi, hvilket betyder den energi, der kan frigøres, når stoffer indgår kemiske forbindelser.

For eksempel indeholder benzin kemisk energi. Ved afbrænding (eksplosion) – som betyder at et stof forbinder sig med ilt - frigøres varme til den omgivne gas. Gassens tilvækst i indre energi og påfølgende ekspansion, omsættes i en forbrændingsmotor til mekanisk energi via et stempelarbejde.

4. Varmeteorien (termodynamikkens) 1. hovedsætning.

Vi har i mekanikken defineret mekanisk energi ved det arbejde, der skal udføres for at bringe et legeme i en bestemt mekanisk tilstand. Man kan f.eks. tænke på et lod, som man hæver i en lodret bevægelse. Det arbejde, som udføres ved at hæve loddet (gnidningsfrit) i en jævn bevægelse, er lig med tilvæksten i loddets potentielle energi. Hæves loddets derimod i en ujævn (accelereret) bevægelse, vil det udførte arbejde være lig med loddets tilvækst i såvel potentiel som kinetisk energi (mekanisk energi).

I mekanikken kan man derfor – for gnidningsfrie systemer – formulere en mekanisk energisætning.

4.1 sætning: For et gnidningsfrit mekanisk system, er det udførte arbejde A på et system, lig med systemets tilvækst i mekanisk energi.

$$(4.1) \quad A = \Delta E_{mek} \quad \text{hvor} \quad \Delta E_{mek} = \Delta E_{kin} + \Delta E_{pot}$$

Ligningen (4.1) kan i almindelighed ikke opretholdes af følgende to grunde.

For det første: Hvis systemet ikke er gnidningsfrit, behøver det udførte arbejde ikke at give en tilvækst i mekanisk energi, det kan også give en tilvækst i indre energi.

Trækker man f.eks. en klods stykket s i en jævn vandret bevægelse- idet man overvinder en gnidningskraft F_{gn} - udfører man et arbejde $A = F_{gn}s$.

Da klodsen hverken hæves eller forøger sin hastighed, er den mekaniske energi uændret.

Til gengæld, vil man kunne registrere en (lille) temperaturstigning af klodsen. Arbejdet er omsat til indre energi. For at opretholde en energisætning må vi modificere ΔE_{mek} derhen, så den også omfatter den indre energi.

$$\Delta E = \Delta E_{kin} + \Delta E_{pot} + \Delta E_{indre}$$

For det andet: Man kan godt ændre energien af et system, uden at der udføres et arbejde på systemet. Man kan nemlig tilføre eller afgive en varme Q .

Det skal bemærkes, at man ikke på samme måde, som man definerede arbejde, kan give en definition på det fysiske begreb varme. Blot nøjes med at fastslå, at energi, der *ikke* tilføres i form af arbejde, kaldes for varme.

En varmetilførsel kan betyde en forøgelse af såvel den mekaniske som den indre energi af et system. For en maskine søger man i almindelighed at omdanne så meget varme som muligt til mekanisk energi.

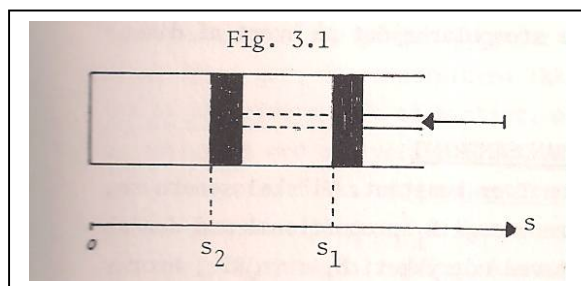
Når vi har formuleret Varmeteorien 2. hovedsætning, kan man imidlertid vise, at det er teoretisk umuligt at omdanne alt den tilførte varme til mekanisk energi. (Dette er faktisk én formulering af 2. hovedsætning) Til energisætningen må vi således tilføje varme Q på ligningens venstre side.

Energisætningen: For et vilkårligt system, der kan udveksle energi med omgivelserne, gælder det uden indskrænkning, at summen af det udførte arbejde A på systemet, plus den tilførte varme Q til systemet er lig med systemets tilvækst i energi

$$(4.3) \quad A + Q = \Delta E \quad \text{hvor} \quad \Delta E = \Delta E_{kin} + \Delta E_{pot} + \Delta E_{indre}$$

Til ligningen (4.3) skal bemærkes, at alle størrelserne A , Q og ΔE skal regnes med fortegn. Hvis A er negativ, betyder at systemet udfører arbejde på omgivelserne. Er Q negativ, betyder det at systemet afgiver varme til omgivelserne. Hvis ΔE er negativ, betyder det som sædvanlig et energitab.

5. Stempelarbejde



Figur (5.1) viser en cylinder forsynet med et forskydeligt stempel, hvor der er indespærret en ideal gas. Vi vil nu udlede et udtryk for det arbejde, som udføres ved en forskydning af stemplet. Ved udledningen skal vi først antage, at forskydningen sker ved konstant tryk. Dette vil f.eks. være tilfældet, når gassen udvider sig under opvarmning mod et konstant ydre tryk.

Lad arealet af stemplet være D . Forskydningen af stemplet er Δs . Gassens tryk er P . Med den valgte orientering af s -aksen, er $\Delta s = s_2 - s_1$ negativ, når gassen trykkes sammen.

Når stemplet presses indad, skal det påvirkes med en kraft: $F = P \cdot D$. Bevæger stemplet sig stykket Δs i en jævn bevægelse, er der udført et (positivt) arbejde: $A = F(-\Delta s) = -PD \Delta s = -P \Delta V$, hvor rumfangsændringen $\Delta V = V_2 - V_1 = D \Delta s$ ("højde" Δs gange grundflade D).

Stempelarbejdet, der udføres ved at formindske rumfanget ΔV mod et ydre tryk P , er da givet.

$$(5.2) \quad A = -P \Delta V \quad (\Delta V = V_2 - V_1)$$

Bevæges stemplet udad, er Δs og dermed også $\Delta V = D \Delta s$ positiv. Det arbejde som gassen herved udfører, er da givet ved udtrykket: $A_{gas} = P \Delta V$.

Når gassen udfører et arbejde på omgivelserne, skal dette imidlertid regnes negativt i varmeteorien 1. hovedsætning.

For det udførte arbejde på gassen gælder derfor: $A = -A_{gas} = -P \Delta V$. Da dette er det samme udtryk, som i (5.2), gælder dette udtryk, hvad enten stemplet går ind eller ud.

Hvis det udførte arbejde er stempelarbejde, altså rumfangsændring mod et givet ydre konstant tryk, får varmeteorien 1. hovedsætning udseendet:

$$(5.3) \quad A + Q = \Delta E \quad \text{og} \quad A = -P \Delta V \quad \text{giver} \quad Q = \Delta E + P \Delta V$$

Hvis trykket P ikke kan antages at være konstant under rumfangsændringen ΔV , må man dele ændringen op i så små stykker, hvor trykket P kan antages konstant på hver af stykkerne og derefter summere op. Vi skal senere se, hvorledes denne opdeling gøres ved integration.

6. Isoterm og adiabatisk tilstandsændring

Isoterm betyder, at temperaturen T er konstant. I den kinetiske molekylteori, viser man, at for en ideal gas er den indre energi E_i proportional med den absolutte temperatur, og at den er givet ved

$$\text{udtrykket } E_i = \gamma n_M R T. \quad n_M \text{ er antallet af mol i gassen og } R = 0,0821 \frac{l \cdot atm}{mol \cdot K}$$

T er den absolutte temperatur og γ er en konstant, som afhænger af gassen og hvis betydning vil fremgå af det følgende.

For en ideal gas i hvile er energien af gassen udelukkende den indre energi, og ved en isoterm tilstandsændring er T konstant, så E_i er konstant, og dermed $\Delta E_i = 0$.

Ved en isoterm proces er den indre energi af en ideal gas konstant. Af 1. hovedsætning følger da med $\Delta E = \Delta E_i = 0$.

$$Q + A = \Delta E = 0.$$

$$(6.1) \quad Q + A = 0 \Rightarrow Q = -A = \sum_{(1)}^{(2)} P \Delta V \quad (\text{Isoterm ændring})$$

I (6.1) har vi anvendt summationstegn ved angivelsen af stempelarbejdet, når rumfanget ændres fra V_1 til V_2 , af den grund at trykket P ifølge Boyle-Mariottes lov ikke er konstant for isoterme ændringer af rumfanget. Man er henvist til at dele ændringen op i så små stykker, hvor P kan antages at være konstant. I praksis gøres dette ved integration.

Af (6.1) ses endvidere, at et stempelarbejde altid er ledsaget af en varmetilførsel eller en varmeafgivelse ved en isoterm tilstandsændring af en ideal gas.

En isoterm tilstandsændring betyder altså, at der netop sker en varmeudveksling med omgivelserne, hvilket understreger forskellen på varme og temperatur (indre energi).

Men dette er ikke i overensstemmelse med den måde, som disse begreber anvendes i dagligsprog.

Hvis $Q=0$, altså hvis systemet er varmeisoleret, kaldes processen adiabatisk. $Q=0$ betyder altså, at der hverken tilføres eller afgives varme til systemet.

Ifølge varmeteoriens 1. hovedsætning: $A + Q = \Delta E$, finder man da, når $Q = 0$.

$$(6.2) \quad A = \Delta E \quad (\text{eller da } A = -P \Delta V) \quad \Delta E + P \Delta V = 0 \quad (\text{Adiabatisk ændring})$$

Ved en adiabatisk tilstandsændring, får systemet altid en tilvækst i indre energi

Udfører man f.eks. et stempelarbejde på en varmeisoleret cylinder med en ideal gas, vil dette medføre en temperaturændring.

Dette følger af, at der for en ideal gas gælder: $\Delta E_i = \gamma n_M R \Delta T$ og $\Delta E_i \neq 0$ ifølge (6.2)

Boyle-Mariottes lov gælder for isoterme tilstandsændringer af en ideal gas, men ikke for adiabatisk, da temperaturen i dette tilfælde jo netop ikke holdes konstant.

Ved at komprimere luften i en beholder så hurtigt, at der ikke når at ske en temperaturudligning med omgivelserne, kan man opnå store temperaturstigninger.

Det kan man i mindre målestok erfare, når man pumper en cykel med en pumpe lavet af metal.

I større målestok, sker det i dieselmotoren, som ikke har elektrisk tænding, men hvor blandingen af luft og dieselolie antændes, når stemplet "adiabatisk" trykkes sammen.

Ved anvendelse af integralregning, kan man relativt nemt udlede udtryk for sammenhængen mellem tryk og rumfang eller rumfang og temperatur ved adiabatisk ændringer af en ideal gas.

Sammenhængen er:

$$(6.3) \quad PV^\beta = \text{konstant} \quad \text{og} \quad TV^{\gamma-1} = \text{konstant} \quad (\text{Adiabatisk tilstandsændring})$$

I (6.3) er $\beta = \frac{\gamma+1}{\gamma}$ og γ er den samme konstant, som indgår i udtrykket for den indre energi ΔE_i .

Eksempler og opgaver

6.4 Eksempel

0,1 mol af en ideal gas er indespærret i en cylinder, der forsynet med et stempel, og hvor trykket holdes konstant lig med 2,0 atm. Konstanten $\gamma = 5/2$ for gassen, så den indre energi kan skrives $E_i = 5/2 n_M RT$. Gassen opvarmes fra 20⁰ C til 250⁰ C.

- Beregn begyndelses- og slutrumfang for gassen.
- Beregn stempelarbejdet og den tilførte varme under opvarmningen:

Løsning:

- Begyndelsesrumfanget V_1 beregnes ud fra tilstandsligningen.

$$PV_1 = n_M RT \Rightarrow V_1 = \frac{n_M RT}{P} = \frac{0,1 \text{ mol} \cdot 0,0821 \frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 293 \text{ K}}{2,0 \text{ atm}} \Rightarrow$$

$$V_1 = 1,20 \text{ l}$$

Slutrumfanget beregnes lettest ud fra Gay-Lussacs 2. lov.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Rightarrow V_2 = \frac{T_2}{T_1} V_1 = \frac{523 \text{ K}}{293 \text{ K}} \cdot 1,20 \text{ l} = 2,14 \text{ l}$$

- $A = -P\Delta V \Rightarrow A = 2,0 \text{ atm} (2,14 - 1,20) \text{ l} = 1,88 \text{ l atm}$.

$$A = -1,88 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 = -190 \text{ J}.$$

Den tilførte varme beregnes af 1. hovedsætning på formen (5.3).

$$Q = \Delta E + P\Delta V \quad \text{og} \quad \Delta E = 5/2 n_M R \Delta T \Rightarrow Q = 5/2 n_M R \Delta T + P \Delta V$$

$$Q = 5/2 \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J/(mol K)} \cdot 230 \text{ K} + 190 \text{ J} = 4,97 \cdot 10^3 \text{ J}.$$

8. C_p og C_v for ideale gasser.

For gasser er det nødvendigt at definere to varmekapaciteter, én for konstant tryk C_p og én for konstant rumfang C_v . Den varme, der skal tilføres for at give en temperaturstigning på én grad, er nemlig forskellig i de to tilfælde.

C_v er defineret som den varme Q , som skal tilføres ét mol af gassen for ved konstant rumfang at give en temperaturstigning på 1 K.

C_p er defineret som den varme Q , som skal tilføres ét mol af gassen for ved konstant tryk for at give en temperaturstigning på 1 K.

Heraf følger umiddelbart:

$$(8.1) \quad Q = C_V n_M \Delta T \quad \text{og} \quad Q = C_P n_M \Delta T$$

Proportionaliteten mellem antallet af *mol* og tilvæksten i temperatur er indlysende, idet dobbelt så mange mol eller den dobbelte temperaturstigning, kræver dobbelt så meget varme.

I definitionen er antaget at C_P og C_V ikke afhænger af, hvor på temperaturskalaen stigningen sker, noget som er rimeligt godt opfyldt for de fleste gasser.

For at finde et udtryk for C_P og C_V , skal vi anvende det tidligere nævnte udtryk for tilvæksten i den indre energi: $\Delta E_i = \gamma n_M R \Delta T$. γ er en konstant, som for en én-atomig gas er lig med $3/2$.

Vi beregner først C_V . Konstant rumfang betyder, at $\Delta V = 0$, således, at der ikke udføres noget stempelarbejde. Af 1. hovedsætning følger da:

$$Q = \Delta E + P\Delta V \quad \wedge \quad \Delta V = 0 \quad \wedge \quad \Delta E = \gamma n_M \Delta T \quad \Rightarrow \quad Q = \gamma n_M \Delta T$$

Indsættes $n_M = 1 \text{ mol}$ og $\Delta T = 1 \text{ K}$, bliver Q ifølge definitionen lig med C_V . Heraf fås:

$$(8.2) \quad C_V = \gamma R \quad (C_V = 3/2 R \text{ for en én-atomig gas})$$

Vi beregner dernæst C_P . Af tilstandsligningen: $PV = n_M RT$ følger at $P\Delta V = n_M R\Delta T$, når trykket holdes konstant. Ved hjælp af denne relation, kan C_P beregnes ud fra 1. hovedsætning.

$$\begin{aligned} Q &= \Delta E + P\Delta V \quad \wedge \quad P\Delta V = n_M R\Delta T \quad \wedge \quad \Delta E = \gamma n_M R\Delta T \quad \Rightarrow \\ Q &= \gamma n_M R\Delta T + n_M R\Delta T \quad \Rightarrow \quad Q = (\gamma + 1)n_M R\Delta T \end{aligned}$$

Indsættes $n_M = 1 \text{ mol}$ og $\Delta T = 1 \text{ K}$, bliver Q ifølge definitionen lig med C_P . Heraf fås:

$$(8.2) \quad C_P = (\gamma + 1) R \quad (C_P = 5/2 R \text{ for en én-atomig gas})$$

9. Varmefylde (specifik varmekapacitet) for faste stoffer og gasser

For faste stoffer og væsker gælder det, at den varme der skal tilføres stoffet ved konstant tryk, for at opnå en bestemt temperaturstigning, er næsten uafhængig af, hvor på temperaturskalaen man befinder sig, (så længe der ikke sker faseændringer), men den er (indlysende) proportional med massen af stoffet og med temperaturstigningen. Dette udtrykkes i en helt generel formel

(9.1) $Q = c \cdot m \cdot \Delta T$

c er en konstant, der kaldes for varmefylden eller den specifikke varmekapacitet for stoffet. Varmefylden afhænger kun af stoffet. Massen af stoffet er m og ΔT er temperaturløvæksten, som godt kan være negativ, hvis stoffet afkøles.

Af definitionsligningen fremgår, at varmefylden har SI-enheden. $J/(kg \text{ K})$.

Ifølge varmeteoriens 1. hovedsætning anvendes den tilførte varme til forøgelsen af den indre energi, og til udførelse af et ”stempelarbejde”, på grund af en rumfangsforøgelse mod det ydre tryk P_{ydre} . Ved laboratorieforsøg er P_{ydre} lig med barometerstanden.

Sammenholder man 1. hovedsætning med (9.1) fås:

$$Q = \Delta E + P_{ydre} \Delta V_{stof} \quad \wedge \quad Q = c \cdot m \cdot \Delta T \quad \Rightarrow \quad c \cdot m \cdot \Delta T = \Delta E + P_{ydre} \Delta V_{stof}$$

Da rumfangsforøgelsen ΔV_{stof} ved opvarmning af faste stoffer og væsker er forsvindende, og det ydre tryk er barometerstand, kan man i almindelighed godt udelade leddet $P_{ydre} \Delta V_{stof}$ og man får:

(9.3)	$\Delta E = c \cdot m \cdot \Delta T$
-------	---------------------------------------

Ligningen (9.3) angiver den helt generelle og meget anvendte sammenhæng mellem temperaturtilvækst og tilvækst i indre energi (termisk energi) for faste stoffer og væsker. Den omtales ofte som: Kalorimetriens grundligning. (Kalorimetri = ”måling af varme”).

Ofte slår man c og m sammen til $C = c \cdot m$, som da kaldes for legemets varmekapacitet.

I varmeteori definerer man endnu en tilstandsfunktion, som kaldes enthalpien:

(9.4)	$H = E + PV$ For fastholdt ydre tryk fås: $\Delta H = \Delta E + P \Delta V$
-------	--

Enthalpien ΔH anvendes især i kemien til kalorimetrisk beregninger, i stedet for den indre energi ΔE_i , på grund af det uundgåelige arbejde, der udføres ved rumfangsforøgelsen mod en konstant ydre tryk. Et arbejde, der ved meget nøjagtige målinger skal indgå i energiregnskabet.

For faste stoffer og væsker skelner man normalt ikke mellem varmfylde c_p ved konstant tryk og c_V ved konstant rumfang. For det første afviger de normalt kun meget lidt fra hinanden, og for det andet måler man altid c_p .

Med indførelsen af enthalpien, kan man imidlertid nu give en præcis formel for c_p og c_V .

(9.5)	$Q = \Delta H = \Delta E + P_{ydre} \Delta V$ og $Q = c_p \cdot m \cdot \Delta T \Rightarrow \Delta H = c_p \cdot m \cdot \Delta T$
	$\Delta V = 0 \Rightarrow Q = \Delta E = c_V \cdot m \cdot \Delta T \Rightarrow \Delta E = c_V \cdot m \cdot \Delta T$

Af (9.5) aflæser man, at c_p er lig med enthalpi tilvæksten pr. masseenhed og pr. grads opvarmning, mens c_V er lig med tilvæksten i indre energi pr. masseenhed og pr. grads opvarmning.

10. Eksperimentel bestemmelse af varmfylde

Vi vil i det følgende antage, at kalorimetriens grundligning (9.3) $\Delta E = c \cdot m \cdot \Delta T$ gælder, altså at tilvæksten i den indre energi er lig med varmfylde c , gange massen m og ΔT .

Af varmeteoriens 1. hovedsætning: $Q + A = \Delta E$ aflæser vi, at den indre energi af et legeme, enten kan forøges ved at tilføre varme Q eller ved at udføre et (gnidnings)arbejde på legemet. I det sidste tilfælde, skal der være tale om en adiabatisk proces.

10.1: Eksperimentel bestemmelse af varmekapacitet med Schürholtz apparat

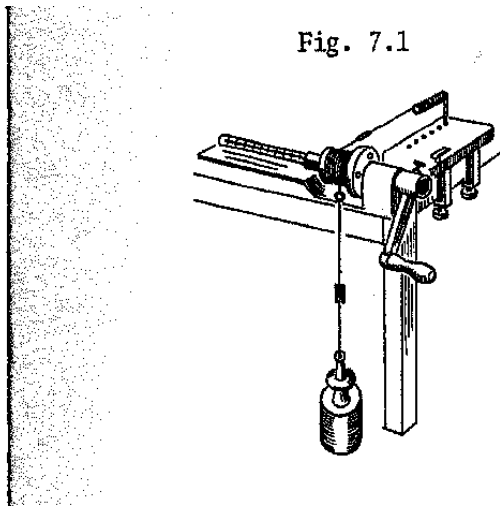


Fig. 7.1

Vi vil nu vise, hvordan man tidligere (i gymnasiet) har bestemt den specifikke varmekapacitet for et fast stof med en opstilling, som kaldes Schürholtz apparat.

Det faste stof (f.eks. messing) er udformet som en massiv metalcylinder, med et hul langs akse, hvor man kan anbringe et fintfølede (1/10 grad) termometer, og hvor cylinderens temperatur kan aflæses.

Rundt om cylinderen er viklet et metalbåndel.

Bændelets ene ende er fastgjort i en fjeder foroven, mens der er hængt et lod med masse M i den anden ende.

Apparatet er lavet så snedigt, at gnidningskraften F_{gn} , når cylinderen drejes, netop bliver lig med tyngden af loddet $F_T = Mg$.

Lad m være massen af cylinder og båndel, c er varmekapaciteten, som vi ønsker at bestemme.

Diameteren af cylinderen er d .

Efter at have drejet cylinderen n omgange, er der udført et gnidningsarbejde på cylinderen, som er:

$$A = A_{gn} = F_{gn}s = Mg \cdot n \cdot \pi \cdot d \quad (\pi \cdot d \text{ er omkredsen af cylinderen})$$

Herved får cylinder og båndel en tilvækst i indre energi $\Delta E = c \cdot m \cdot \Delta T$, hvor temperaturtilvæksten aflæses på termometeret.

Hvis man ser bort fra varmeudveksling med omgivelserne, (hvilket man godt kan, hvis temperaturstigningen er mindre end 5°C), får man ifølge 1. hovedsætning:

$$(10.2) \quad A = \Delta E \quad \Rightarrow \quad Mgn\pi d = cm\Delta T \quad \Rightarrow \quad c = \frac{Mgn\pi d}{m\Delta T}$$

Indsættes de målte værdier i højre side af (10.2) får man c udregnet i ”mekaniske” SI enheder, som for varmekapacitet er $\text{J}/(\text{kg K})$.

Hvis forsøget udføres med messing, kan man bestemme varmekapaciteten for messing, hvor tabelværdien er $c_{mes} = 380 \text{ J/kg K}$.

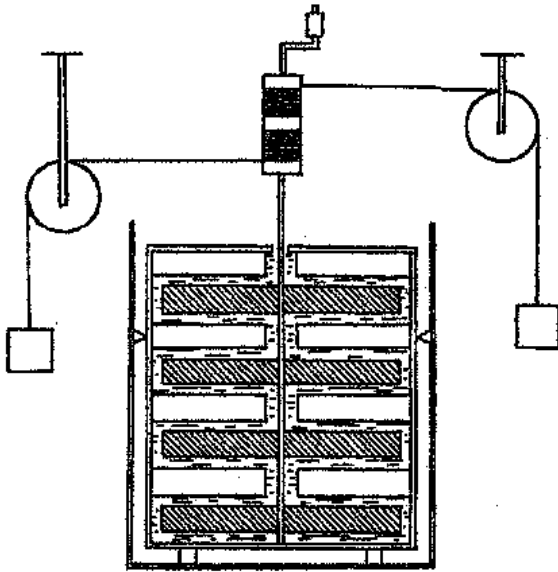
Forsøget udføres dog oftest med en hul cylinder fyldt med vand, hvoraf man bestemmer den vigtige varmekapacitet for vand: $c_{vand} = 4186 \text{ J/kg K}$.

Tidligere har man målt varme og indre energi i enheden kalorie.

En kalorie (skrives 1 cal) er defineret som den varme, der skal tilføres 1 g vand, for at give det en temperaturstigning på 1°C .

Når man stadig ind imellem anvender enheden cal , så er det også fordi, den har en mere direkte relevans til hverdagslivet. Hvilket er mere ligetil at forstå, end at 1 J er den energi, som 1 kg har, når det bevæger sig med hastigheden 1 m/s . F.eks. skal der tilføres $(1000 \text{ g}) \cdot (80^\circ\text{C}) \cdot 1 \text{ cal}/(\text{g}^\circ\text{C}) = 80.000 \text{ cal} = 80 \text{ kcal}$, for at opvarme 1 liter vand fra 20°C til kogepunktet.

Fig. 7.3



10.4 Joules forsøg

For at kunne lave beregninger, er det nødvendigt at kunne bestemme Omsætningsforholdet mellem den mekaniske energienhed J og den kalorimetriske energienhed cal .

Englænderen J. P. Joule, og danskeren Colding, var de første, der uafhængigt af hinanden bestemte dette omsætningsforhold. På figur 10.3 er vist en skematisk opstilling af Joules apparat.

Joule udførte nøjagtige forsøg med opvarmning af vand ved et gnidningsarbejde. Princippet er, at lodderne driver skovhjulene rundt og opvarmer, derved vandet, mens de selv mister potentiel energi.

Ved talrige målinger fandt Joule, at der skal $4,186 J$ til at opvarme $1 g$ vand $1^{\circ}C$.

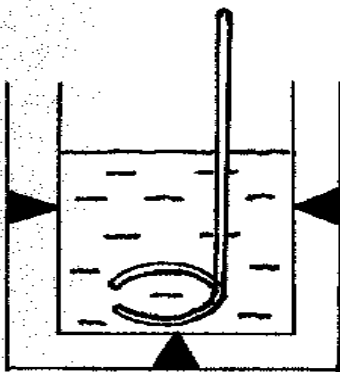
$$(10.4) \quad 1 \text{ cal} = 4,186 J$$

Heraf følger, at den specifikke varmekapacitet for vand er:

$$(10.5) \quad c_{\text{vand}} = 1 \text{ cal}/(g^{\circ}C) = 4,186 J/(g K) = 4186 J/kg K$$

11. Kalorimetri

Fig. 8.1



Når varmfylden for messing og vand er bestemt, som det f.eks. er gjort i de foregående forsøg, er det relativt nemt at bestemme varmfylden for de fleste andre faste stoffer og væsker.

Metoden kaldes for kalorimetri. Kalorimetri betyder egentlig blot "varmeenergi måling" og kalorimetre kan være meget forskelligt udformet.

Her vil vi beskrive et apparat, som man har anvendt i gymnasieundervisningen i de sidste 100 år.

Et messingkalorimeter er vist på figur 8.1. Det består af to messingskåle, der er adskilt af kork eller gummi propper med en meget lille berøringsflade, for at hindre varmeafgivelse fra den inderste kalorimeter skål. Til kalorimeteret hører normalt også en omrører.

Man kan også se bort fra det gnidningsarbejde, der udføres, ved at anvende omrøren.

Da der hverken tilføres/afgives varme eller udføres arbejde på systemet, kan vi anvende 1. hovedsætning $A + Q = \Delta E$, med $A = 0$ og $Q = 0$, hvilket medfører at:

(11.2)	$\Delta E = 0$
--------	----------------

Vi vil nu vise, hvordan man opstiller en kalorimeterligning til bestemmelse af varmekapaciteten (den specifikke varmekapacitet) for faste stoffer.

Man indleder med at bestemme varmekapaciteten for messing, (som kalorimeteret jo er fremstillet af) da den skal være kendt, for at bestemme varmekapaciteten for de øvrige stoffer.

Foruden kalorimeter med isolering, skal man have et nøjagtigt termometer og en el-kedel. Forsøget udføres da som følger:

Den indre kalorimeterskål vejes sammen med omrøren. (m_{kal}). Kalorimeteret fyldes med så meget vand at loddet er godt dækket. Massen af vandet (m_{vand}) bestemmes ved endnu en vejning af kalorimeteret. Den indre kalorimeterskål anbringes i den ydre og begyndelsestemperaturen t_0 måles. Loddet, der har været anbragt i kogende vand ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) føres hurtigt over i kalorimeteret, og der røres rundt indtil temperaturen ikke stiger mere, og den aflæses. (t_s).

For at opstille en kalorimeterligning, anvender vi, at $\Delta E = 0$, hvor ΔE betyder summen af energitilvæksterne for kalorimeter, vand og lod.

$$(11.3) \quad \Delta E = \Delta E_{kal} + \Delta E_{vand} + \Delta E_{lod} = 0$$

Til beregning af hver af de 3 tilvækster anvender vi kalorimetriens grundling: $\Delta E = c \cdot m \cdot \Delta T$.

For kalorimeter: $\Delta E_{kal} = c_{mes} \cdot m_{kal} \cdot (t_s - t_0)$ ($\Delta E_{kal} > 0$ Kalorimeteret tilføres varme)

For vandet: $\Delta E_{vand} = c_{vand} \cdot m_{vand} \cdot (t_s - t_0)$ ($\Delta E_{vand} > 0$ Vandet tilføres varme)

For loddet: $\Delta E_{lod} = c_{mes} \cdot m_{lod} \cdot (t_s - 100\text{ }^{\circ}\text{C})$ ($\Delta E_{lod} < 0$. Loddet afgiver varme)

Indsættes disse udtryk i kalorimeterligningen 11.2, finder man:

$$(11.4) \quad c_{mes} \cdot m_{lod} \cdot (t_s - 100\text{ }^{\circ}\text{C}) + c_{vand} \cdot m_{vand} \cdot (t_s - t_0) + c_{mes} \cdot m_{kal} \cdot (t_s - t_0) = 0$$

Ligningen kan nu løses for c_{mes} .

$$(11.5) \quad c_{mes} = - \frac{c_{vand} m_{vand} (t_s - t_0)}{m_{kal} (t_s - t_0) + m_{lod} (t_s - 100\text{ }^{\circ}\text{C})}$$

Herefter kan varmekapaciteten bestemmes for andre faste stoffer. Kalorimeterligningen er den samme blot skal c_{mes} erstattes af c_{lod} .

$$(11.6) \quad c_{lod} \cdot m_{lod} \cdot (t_s - 100\text{ }^{\circ}\text{C}) + c_{vand} \cdot m_{vand} \cdot (t_s - t_0) + c_{mes} \cdot m_{kal} \cdot (t_s - t_0) = 0$$

Som løses for c_{lod} .

$$(11.7) \quad c_{lod} = - \frac{c_{mes} m_{kal} (t_s - t_0) + c_{vand} m_{vand} (t_s - t_0)}{m_{lod} (t_s - 100\text{ }^{\circ}\text{C})}$$

12. Smelte- og fordampningsvarme

Hvis is, der er nedkølet til under $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ bliver opvarmet, så stiger temperaturen indtil smeltepunktet nås. Varmefylden for is er $2,0 \cdot 10^3 \text{ J}/(\text{kg K})$, svarende til ca. halvdelen af varmfylden for vand. Når smeltepunktet $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ nås, smelter isen (som bekendt) ikke momentant, idet det er en erfaring,

at der skal tilføres varme for at smelte isen, selv om temperaturen er på smeltepunktet.

Dette kan kvalitativt forklares derved, at molekylerne i et fast stof er bundet til hinanden med elektriske kræfter, og der skal derfor tilføres energi til at rive dem fra hinanden.

Under smeltningen anvendes den tilførte varme udelukkende til at smelte stoffet, så temperaturen holdes konstant på smeltepunktet, indtil alt stoffet er smeltet. Først når stoffet er helt omdannet til væske begynder temperaturen at stige igen, ved fortsat varmetilførsel.

Dette gælder i øvrigt for alle faste stoffer.

9.1 Definition: Den varme, der pr. masseenhed (pr. kg) skal tilføres et stof for at smelte det, når det i forvejen er opvarmet til smeltepunktet, kaldes (den specifikke) smeltevarme, og betegnes L . Den har SI-enheden J/kg .

Tilføres varmen Q , for at smelte massen m , gælder: $Q = m \cdot L$ (Definition af smeltevarme L)

Det er en konsekvens af den generelle sætning om energibevarelse, at der bliver frigjort den samme energi, når et stof størkner, som der skal tilføres for at smelte det, (da der ellers ville forsvinde/opstå energi ved smeltning og størkning). Størkningsvarmen er derfor også givet ved: $Q = m \cdot L$.

Is har en meget høj smeltevarme (sne og is bliver liggende længe, selv om temperaturen er over frysepunktet) $L_{is} = 334 \text{ kJ}/\text{kg}$. Til sammenligning har bly en smeltevarme på $L_{bly} = 25 \text{ kJ}/\text{kg}$ ved smeltepunktet $327\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nogle stoffer kan underafkøles, hvilket betyder, at de kan afkøles til under smeltepunktet, uden at de størkner. Det gælder f.eks. for fiksersalt. Men tilsættes blot en lille krystal til den underafkølede væske, vil temperaturen hurtigt stige til smeltepunktet, og holde sig der (under varmeafgivelse), indtil alt stoffet er størknet.

Fordampningsvarme:

Hvad der gælder for smeltning, gælder helt tilsvarende for kogning.

(Ved kogning forstås, at fordampningen ikke blot sker fra overfladen, men at der også dannes bobler inde i væsken og fra karrets bund og sider).

Når vand opvarmes stiger temperaturen indtil kogepunktet $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ nås, hvorefter temperaturen fastholdes, indtil alt vandet er fordampet, hvorefter temperaturen af dampen igen stiger, (hvis dampen holdes indesluttet).

Dette kan kvalitativt forklares derved, at selv om molekylerne bevæger sig frit mellem hinanden i en væske er de bundet til hinanden med elektriske kræfter, og der skal derfor tilføres energi til at rive dem fra hinanden.

9.2 Definition: Den varme, der pr. masseenhed (pr. kg) skal tilføres et stof for at omdanne det til damp ved samme temperatur, kaldes (den specifikke) fordampningsvarme, og betegnes (også) L . Den har SI-enheden J/kg . Tilføres varmen Q , for at fordampe massen m , gælder:

$$Q = m \cdot L \quad (\text{Definition af fordampningsvarme } L)$$

Bemærk, at fordampningsvarmen også defineres for andre temperaturer end kogepunktet.

13. Bestemmelse af smeltevarme og fordampningsvarme ved kalorimetri

Smeltevarme for is

Man kan bestemme smeltevarmen for is ved et kalorimeterforsøg på samme måde, som man bestemte varmeyflden for faste stoffer.

En isklump, der har temperaturen 0°C , anbringes i kalorimeteret, hvor man først har bestemt massen af kalorimeteret og temperaturen af vandet. Der omrøres, og når isen er smeltet, måles temperaturen af vandet, og kalorimeteret vejes igen for at bestemme massen af isen.

Da kalorimeteret antages at være et adiabatisk system, er tilvæksten i energi lig med nul.

$$(13.1) \quad \Delta E = 0 \quad \text{hvor} \quad \Delta E = \Delta E_{kal} + \Delta E_{vand} + \Delta E_{is} + \Delta E_{isvand}$$

Med de samme betegnelser som tidligere, får man:

$$\Delta E_{kal} = c_{mes} \cdot m_{kal} \cdot (t_s - t_0) \quad (\Delta E_{kal} < 0 \text{ Kalorimeteret afgiver varme til at smelte isen})$$

$$\Delta E_{vand} = c_{vand} \cdot m_{vand} \cdot (t_s - t_0) \quad (\Delta E_{vand} < 0 \text{ Vandet afgiver varme til at smelte isen})$$

$$\Delta E_{isvand} = c_{vand} \cdot m_{is} \cdot (t_s - 0^{\circ}\text{C}) \quad (\Delta E_{isvand} > 0. \text{ Isvandet tilføres varme for at opvarme det fra } 0^{\circ}\text{C} \text{ til sluttemperaturen } t_s)$$

$$\Delta E_{smelt} = m_{is} L_{is} \quad (\Delta E_{smelt} > 0 \text{ Isen tilføres smeltevarme})$$

Kalorimeterligningen bliver derfor:

$$(13.2) \quad c_{mes} \cdot m_{kal} \cdot (t_s - t_0) + c_{vand} \cdot m_{vand} \cdot (t_s - t_0) + c_{isvand} \cdot m_{is} \cdot (t_s - 0^{\circ}\text{C}) + m_{is} L_{is} = 0$$

Ligningen kan da løses, med henblik på at bestemme L_{is} .

Fortætningsvarme (=fordampningsvarme) for vand

Dette forsøg er tidligere blevet udført med et messingkalorimeter, og en kolbe med kogende vand, som blev ført over i kalorimeteret gennem en slange, men resultatet bliver langt bedre, hvis man anvender et termobæger af flamingo og fører dampen ned i bægeret fra hanen på en espressomaskine. Termobægeret antages at have varmeyflden 0.

I dette tilføres (fortætnings)varmen Q til "kalorimeteret", gennem dampen, så: $Q = \Delta E$, hvor

$$(13.3) \quad Q = \Delta E_{vand} + \Delta E_{fortættet}$$

Med de samme betegnelser som tidligere, får man:

$$Q = m_{damp}L_{damp} \quad (Q > 0 \text{ Vandet modtager fortætningsvarme})$$

$$\Delta E_{vand} = c_{vand} \cdot m_{vand} \cdot (t_s - t_0) \quad (\Delta E_{vand} > 0 \text{ Vandet modtager varme fra fortætning af dampen})$$

$$\Delta E_{fortættet} = c_{vand} \cdot m_{damp} (t_s - 100 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (\Delta E_{fortættet} < 0. \text{ Fortættet damp ved } 100 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ afkøles til } t_s.$$

Heraf kan vi opskrive kalorimeterligningen.

$$(13.4) \quad m_{damp}L_{damp} = c_{vand} \cdot m_{vand} \cdot (t_s - t_0) + c_{vand} \cdot m_{damp} (t_s - 100 \text{ } ^\circ\text{C})$$

Hvoraf man kan beregne L_{damp} .