

# TERMISK FYSIKK

62

Hovedtema:

	YF	LHL (LL)	HS
I. Termodynamikk	17, 19-20	13, 15-17	8, 10-12
II. Kinetisk gassteori	18	14	9
III. Varmetransport	17	18, 14	13
IV. Statistisk mekanikk			9.2

Først kort om I-IV:

## I. Termodynamikk

- teori for makroskopiske systemer (dvs stort antall partikler), i termisk likevekt
- beskriver "termiske størrelser" som trykk  $p$ , temperatur  $T$ , tetthet  $\rho$  (ert. volum  $V$  og antall partikler  $N$ ;  $\rho = N/V$ ), varme  $Q$ , entropi  $S$  osv.
- mange praktiske anvendelser, vi skal se på noen (motorer/varmekraftmaskiner, kjøleskap, varmepumper...)
- faselikevekter og faseoverganger
- gammel og god teori som "overlever alt", fordi den er generell og enkel

## II. Kinetisk gasteori

(63)

- basert på molekylene (atomenes) bevegelse
- gir mikroskopisk forståelse av  $p$  og  $T$
- ————— " ————— transportfenomener
- OK for fortynnede gasser (dvs lav tetthet)

## III. Varmetransport

- varmeledning: energioverføring i medier (gasser, væsker, faste stoffer) pga temperaturforskjeller ( $\nabla T \neq 0$ )
- varmestråling: energioverføring via elektromagnetiske bølger
- konveksjon: energioverføring pga strømming

## IV. Statistisk mekanikk

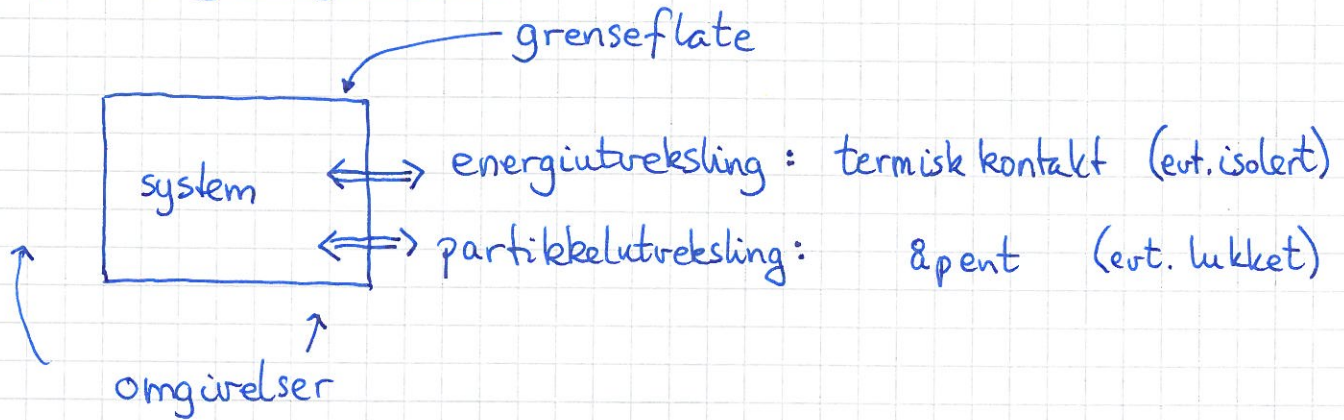
- tar utgangspunkt i sannsynlighetsfordelinger for molekylene "mekaniske tilstand" (dvs deres posisjoner og impulser)
- generell og slagkraftig teori som gir mikroskopisk grunnlag for forståelse av makroskopiske egenskaper til systemer i termisk likevekt (ikke bare gasser med lav tetthet, som i kinetisk gasteori)



# I. Termodynamikk

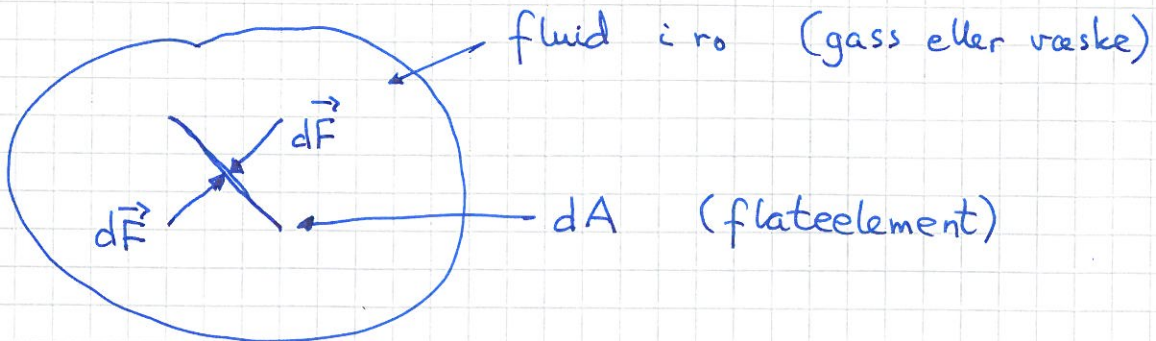
## Grunnbegreper, Terminologi [YF 17,18; LHL 13; HS 8]

### System og omgivelser



Eks: Lukket termos : termisk isolert ; lukket  
Kaffekopp : —" — kontakt ; &apent

### Trykk [YF 11.4, 12.2-12.3; LL 7.2, 8.1-8.4; HS 7.1.1]



$p \stackrel{\text{def}}{=} dF/dA = \text{kraft pr flateenhet} = \text{trykket i fluidet}$

$p$  er en skalar størrelse

$p$  er isotrop, dvs trykket er uavhengig av flatens orientering

$$\left[ d\vec{F} = -p \cdot d\vec{A} = p \cdot dA \cdot (-\hat{n}) \quad \begin{array}{c} dA \\ \downarrow \\ \uparrow \hat{n} \end{array} = \text{enhetsvektor normalt p&aring; flaten} \right]$$

SI-enhet:  $[p] = \text{N/m}^2 = \text{Pa}$  (pascal)

(65)

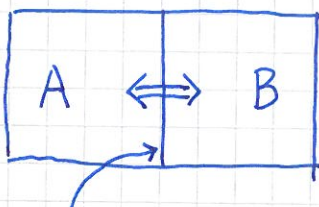
Andre mye brukte enheter:

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1.01325 \text{ bar}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ psi} = 1 \text{ pound (vekten av } 0.454 \text{ kg) pr square inch } ((25.4 \text{ mm})^2) \approx 6.9 \text{ kPa}$$

Temperatur og termisk likevekt [YF 17.1; LHL 13.1; HS 8.1]



termisk kontakt

- Hvis det ikke er en netto energistrøm mellom A og B, er A og B i termisk likevekt
- A og B har da lik temperatur,  
 $T_A = T_B$

Termodynamikkens 0. hovedsetning:

Hvis  $\{A \overset{\text{likevekt}}{\rightleftharpoons} B\}$  og  $\{B \overset{\text{likevekt}}{\rightleftharpoons} C\}$ , da er også  $\{A \overset{\text{likevekt}}{\rightleftharpoons} C\}$ , og  $T_A = T_B = T_C$

Opplagt for de fleste!



Vi måler  $T$  med termometre; via andre fysiske størrelser:

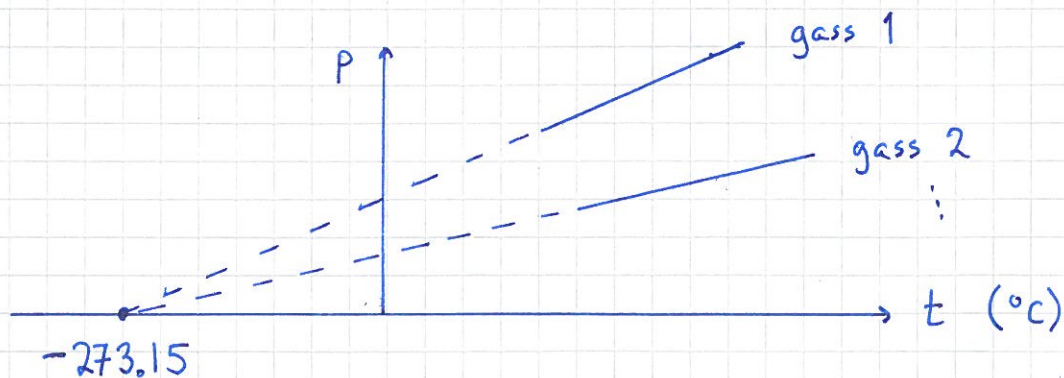
- væskerolum
- gasstrykk
- lengde av fast stoff
- elektrisk motstand osv.

Kalibrering av temperatur: [Celsius m. flere]

$$t_f = t(\text{H}_2\text{O fryser ved trykk 1 atm}) = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$t_k = t(\text{H}_2\text{O koker } \text{---} \text{---} \text{---}) = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Hvis vi nå måler trykk og temperatur, dvs  $p(t)$ , for ulike fortynnede gasser:



Dvs: Vi finner at  $p$  er prop. med  $t$  for alle gassene, og at ekstrapolasjon til  $p=0$  alltid gir samme verdi,  $-273.15 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

$$\Rightarrow p(t) = A \cdot (t + 273.15) = A \cdot T$$

med absolutt temperatur  $T = t + 273.15 \text{ K}$  (kelvin)

Vedtatt referansepunkt siden 1954:

(67)

Vannets trippelpunkt  $(p_t, T_t)$ , dvs det trykk og den temperatur der is, vann og vanndamp er i termisk likevekt med hverandre, er

$$p_t = 612 \text{ Pa} = 0.0063 \text{ atm}, \quad T_t = 273.16 \text{ K} \quad (t_t = 0.01^\circ\text{C})$$

Tilstandsvariable. Tilstandsligninger [YF 18.1; LHL 13.3; HS 8.3]

Makroskopisk system i termisk likevekt er i en tilstand beskrevet med tilstandsvariable:

$$p, T, V, \rho (= N/V), \dots$$

To hovedtyper:

Ekstensive variable er prop. med mengden stoff (materie).

Eks: 
$$\boxed{V} + \boxed{V} = \boxed{2V}$$

Intensive variable er uavhengige av stoffmengden

Eks: 
$$\boxed{p, T} + \boxed{p, T} = \boxed{p, T}$$



# Tilstandsligning

= sammenheng mellom tilstandsvariable:

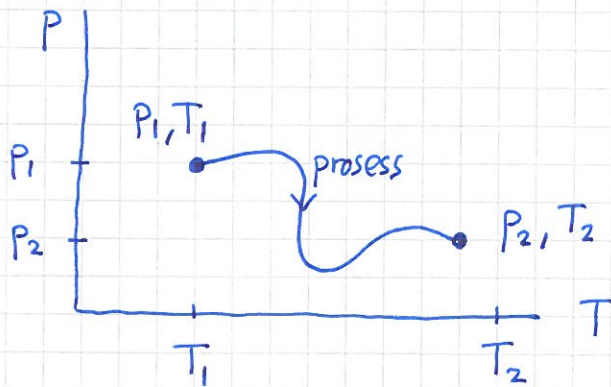
$$f(p, V, T) = 0$$

Dvs:  $p = p(V, T)$ ,  $V = V(T, p)$ ,  $T = T(V, p)$

# Prosess

= endring i tilstandsvariable

Eks:



# Ideell gass [YF 18.1; LHL 13.3; HS 8.3]

God tilnærming for gasser ved lav tetthet:

$$pV = nRT$$

Tilstandsligning for ideell gass  
(utledes senere, med kinetisk gassteori)

$n$  = antall mol ; 1 mol =  $6.022 \cdot 10^{23}$  partikler

$R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  = gasskonstanten ("ette komma pi"!) )

Alternativt:

(69)

$N = n \cdot N_A = \text{antall partikler}$ ;  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} = \text{Avogadros tall}$

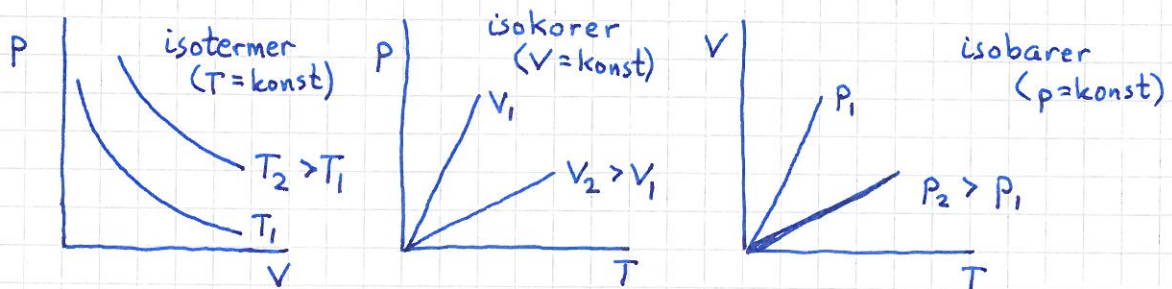
$k_B = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = \text{Boltzmanns konstant}$

$$\Rightarrow nR = k_B N_A \cdot N/N_A = Nk_B \Rightarrow \boxed{pV = Nk_B T}$$

Dessuten:

$$g = N/V \Rightarrow \boxed{p = gk_B T}$$

Grafiske framstillinger, med  $n = \text{konst}$ :

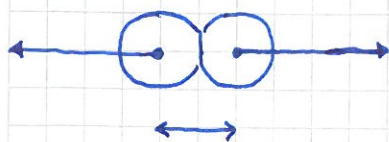


van der Waals tilstandsligning [YF 18.1; LHL 13.4]

[Johannes D. van der Waals, Nobelpreis i fysikk 1910]

Ideell gass = punktpartikler uten innbyrdes vekselvirkning

Reell gass = molekyler som okkuperer et volum, og som vekselvirker med hverandre:



liten  $r \Rightarrow$  frastøtning



stor  $r \Rightarrow$  svak tiltrekning

(van der Waals - krefter)



N molekyler tiltrekkes (svakt) av  $N-1$  ( $\approx N$ ) molekyler (70)

$$\Rightarrow p_{\text{reell}} < p_{\text{ideell}} = Nk_B T / V \Rightarrow p \rightarrow p + a' g^2$$

N molekyler okkuperer  $\overset{\text{volum}}{N \cdot b'}$  ( $b' \sim$  volum okkupert pr molekyl)

$\Rightarrow V - N \cdot b'$  er tilgjengelig volum for gitt molekyl

Dermed:

$$(p + a' N^2/V^2)(V - Nb') = Nk_B T$$

vdW tilst.lign. for gass med N molekyler

Hvis vi har 1 mol gass:

$N = N_A$ ,  $Nk_B = N_A k_B = R$ , og innfør  $a = a' \cdot N_A^2$ ,  $b = b' \cdot N_A$

$$\Rightarrow (p + a/V^2)(V - b) = RT \Rightarrow p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

vdW tilst.lign. for 1 mol gass

## Målbare koeffisienter [YF 17.4; LHL 13.2; HS 8.2]

F.eks: " Ved konstant trykk  $p$ , hva blir relativ volumendring  $\Delta V/V$  som følge av en temp.ending  $\Delta T$ ? "

Volumutvidelseskoeffisient:

$$\beta = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left\{ \frac{\Delta V/V}{\Delta T} \right\}_{p=\text{konst.}} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

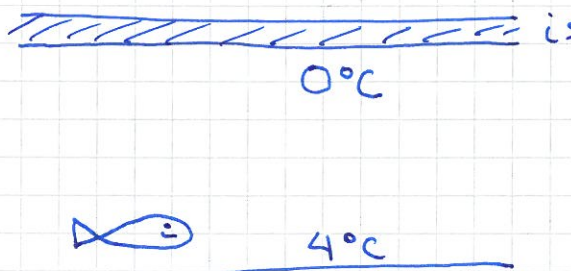
$$\text{Eks 1: } \beta_{\text{glass}} = 2.7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \ll \beta_{\text{etanol}} \approx 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$\Rightarrow$  spritsøylen stiger i termometeret når  $T$  øker!  
[Dvs: termometeret virker!]

Eks 2:  $\beta_{H_2O} < 0$  for  $0^\circ C < t < 4^\circ C$

(71)

$\Rightarrow$  for massetettheten  $\mu$ :  $\mu_{H_2O}(4^\circ C) > \mu_{H_2O}(0^\circ C)$

$\Rightarrow$   is  
0°C

Fryser ikke til bunns!  
(Med mindre veldig  
grunt.)

[Forklaring: "Åpen" krystallstruktur i is  $\Rightarrow$  Lav tetthet  
 $\Rightarrow$  Is lettere enn vann! Bindingsstruktur delvis utslutt opp  
til ca  $4^\circ C \Rightarrow$  Vann tyngst ved  $4^\circ C$ ]

Andre koeffisienter:

Linear utvidelseskoeff. (kun relevant for faste stoffer):

$$\alpha = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{3} \beta \quad (\text{sidan } V=L^3, \text{ dus } L=V^{1/3})$$

Trykk-koeff:

$$\gamma = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

Kompressibilitet  $\gamma$  og bulkmodul  $(B=\gamma^{-1})$ :

$$\gamma = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = B^{-1} \quad (\gamma > 0, B > 0)$$

Eks:  $\gamma_{H_2O} \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$

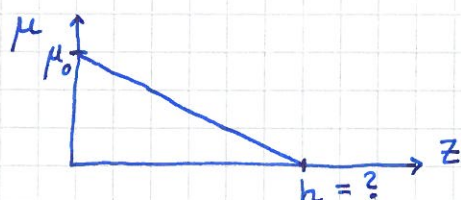
dvs: praktisk talt inkompressibel; gjelder generelt  
for væsker og gasser.



# Atmosfære og trykk; eksempler

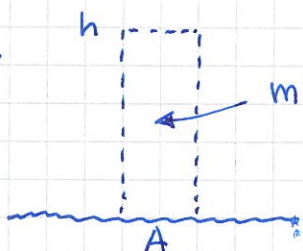
72

Eks 1: Anslå atmosfærens tykkelse ved å anta



$$\mu_0 = 1.3 \text{ kg/m}^3$$

Løsning:



$$m = \langle \mu \rangle \cdot V = \langle \mu \rangle \cdot Ah = \frac{1}{2} \mu_0 Ah$$

$$p = mg/A = \langle \mu \rangle gh = \frac{1}{2} \mu_0 gh$$

$$\Rightarrow h = 2p/\mu_0 g = 2 \cdot 10^5 / (1.3 \cdot 9.8) \text{ m} \approx \underline{16 \text{ km}}$$

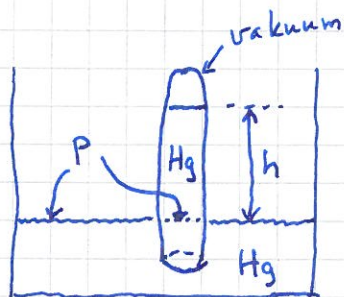
[Forbedret modell:  $\mu = \langle m \rangle g = \langle m \rangle p / k_B T$  ( $\langle m \rangle$  = midlere molekylvekt)]

$$dp/dz = -\mu g = -\langle m \rangle g p / k_B T \Rightarrow dp/p = -(\langle m \rangle g / k_B T) dz$$

$$\Rightarrow p(z) = p(0) \exp\{-\langle m \rangle g z / k_B T\} \quad \text{når vi antar } g = \text{konst. og } T = \text{konst.}]$$

Eks 2: Hvor mange mm Hg er 1 atm?

Løsning:

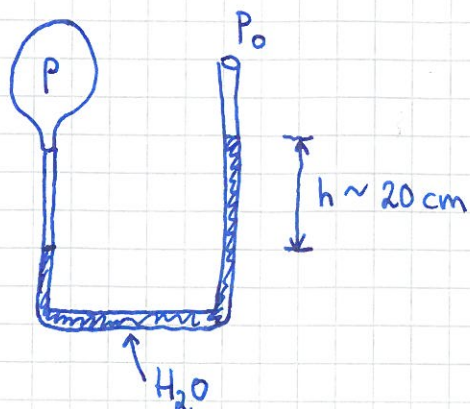


$$h = p/\mu g = 1.01 \cdot 10^5 / (13.6 \cdot 10^3 \cdot 9.81) \text{ m}$$

$$\approx 0.760 \text{ m} = \underline{760 \text{ mm}}$$

Eks 3: Anslå overtrykket i en vanlig ballong.

Løsning:



$$\text{Dvs: } \Delta p = p - p_0 \sim 1.0 \cdot 10^3 \cdot 9.8 \cdot 0.2 \text{ Pa}$$

$$\sim 2000 \text{ Pa}$$

$$\sim \underline{0.02 \text{ atm}}$$

Max  $\Delta p$  med nesten tom ballong.

Velikjent: Må blåse hardest i starten.

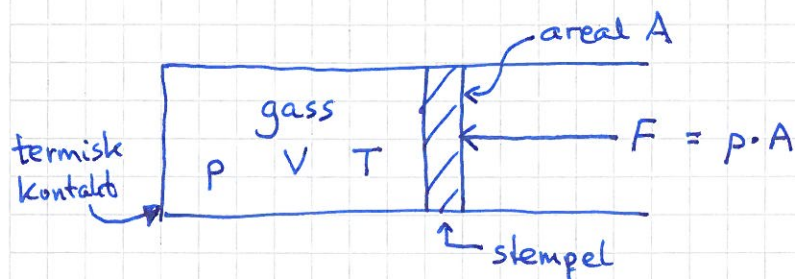
# 1. hovedsetning [YF 19,20; LHL 15,13; HS 11 (8)] (73)

## Reversible vs irreversible prosesser [YF 20.1; LHL 13.3,13.7; HS 11.2]

En rev. pros. kan reverseres ("kjøres baklengs") slik at både system og omgivelser kommer tilbake til starttilstanden.

Prosessen må da gå tilstrekkelig langsomt ("kvasistatisk"), for å unngå dissipasjon (dvs energitap pga friksjon, turbulens etc).

Eks: Isoterm kompresjon



Gass i beholder med tettsluttende stempel, tverrsnitt med areal  $A$ .

omgivelser med temp.  $T$

Start-tilstand:  $V_i, p_i = F_i/A, T$

Slutt-tilstand:  $V_f, p_f = F_f/A, T$

Underveis:  $V_f < V < V_i, p_i < p < p_f, T$

Kompresjonen er reversibel dersom gassens termodyn. tilstand (gitt ved  $p, V, T$ ) er veldefinert hele veien fra start- til slutt-tilstand.

I praksis er alle reelle prosesser mer eller mindre irreversible, men det kan være en brukbar tilnærming å betrakte dem som reversible. Vi kan lære mye ved å analysere problemet med en slik idealisering.

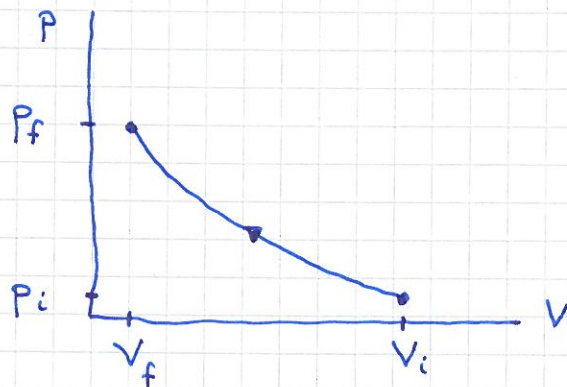


Eks. på irrev. pros. :

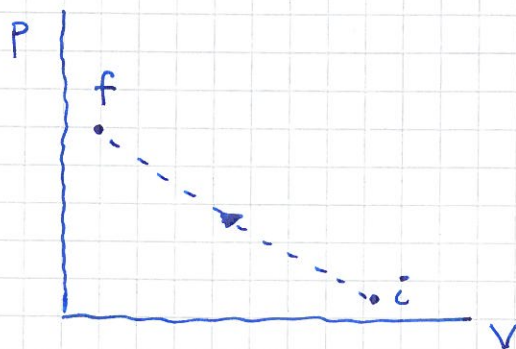
(79)

Rask kompresjon av gassen i beholderen. Vi får turbulens, trykk og temp. er ikke konstant i helegassen ( $\nabla p \neq 0, \nabla T \neq 0$ ), og vi har (prdf) ikke termodynamisk likevekt underveis.

En kurve i et (likevelts-)diagram innebærer at prosessen er reversibel:



For å framstille irreversibile prosesser kan vi f.eks. bruke en stiplet kurve:



irrev. kompresjon;  
 $p, T$  ikke veldefinert  
underveis

# Arbeid [YF 19.2; LHL 13.5; HS 11.3]

= alle former for energioverføring mellom system og omgivelser, unntatt slike som skyldes temperaturforskjeller

Fra mekanikken:  $dW \stackrel{\text{def}}{=} \vec{F} \cdot d\vec{s}$

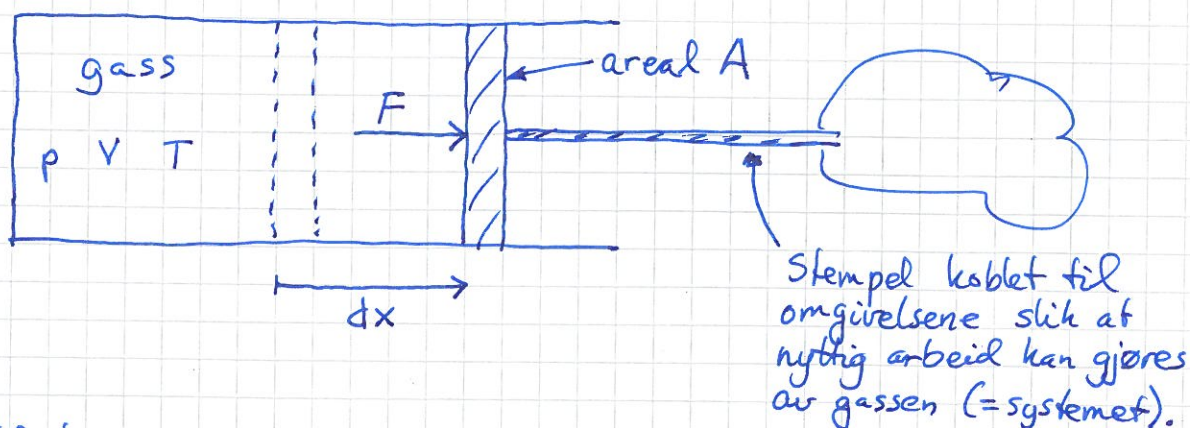
arbeid  $\uparrow$   $\vec{F}$   $\uparrow$  kraft  $d\vec{s}$   $\uparrow$  forflytning

Eks (fra mekanikk):

$-kx \cdot dx =$  arbeid utført av ideell fjær ( $k =$  fjærkonst.)

$\tau \cdot d\phi =$  ——— " ——— dreiemoment  $\tau$  ved rotasjon  $d\phi$

Standardeksemplet i termodynamikk er gjerne beholder med gass og stempel:



Arb. utført av gassen på omgivelsene ved utvidelse fra  $V$  til  $V + dV$  ved trykk  $p$ :

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

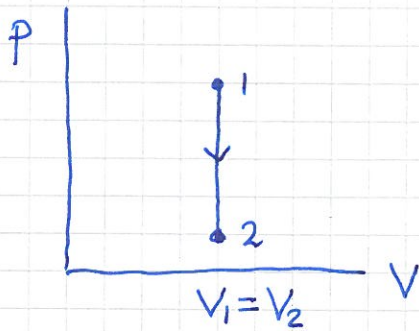
Fortegnsvalg for arbeid:  $dW > 0$  når systemet gjør arbeid på omgivelsene ( $dV > 0$ )



# Arbeid i ulike reversible prosesser:

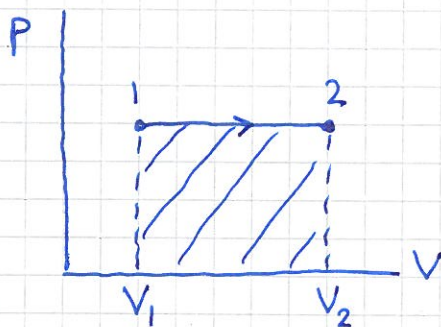
(76)

Isokor prosess:



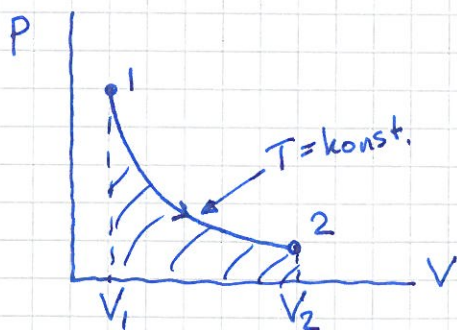
$$dV = 0$$
$$\Rightarrow W = \int_1^2 dW = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \underline{\underline{0}}$$

Isobar prosess:



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

Isoterm prosess med ideell gass:



$$pV = Nk_B T$$
$$\Rightarrow p(V) = Nk_B T \cdot \frac{1}{V}$$
$$\Rightarrow W = Nk_B T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$
$$= \underline{\underline{Nk_B T \ln \frac{V_2}{V_1}}}$$

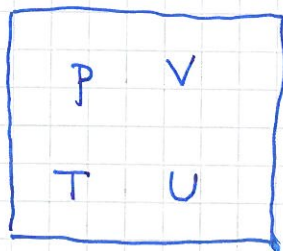
For alle prosessene ser vi at

$$W = \text{arealet under kurven } p(V)$$

# Indre energi [YF 19.4, 19.6; LHL 13.6; HS 8.4]

(77)

Gass i beholder:



$U =$  gassens energi  $=$  indre energi

$$= E_k + E_p$$

$=$  partiklenes kinetiske energi +  
deres potensielle energi pga  
innbyrdes vekselvirkning  
 $= U(T, V)$

Indre energi for  
ideell gass:

Med ideell gass er  $E_p = 0$ , dvs ingen vekselvirkning mellom molekylene. Da blir  $U$  uavhengig av volumet  $V$ :

$$U = U(T) \text{ for ideell gass}$$

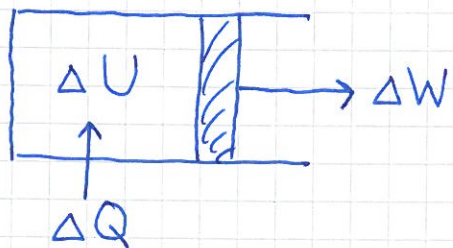
## Varme og 1. hovedsetning [YF 19.4; LHL 15; HS 11.1, 8.4]

1. hovedsetning er essensielt en erkjennelse av hva vi mener med varme:

Varme er energioverføring pga temperaturforskjeller

Når andre energioverføringsformer er arbeid (s 75), kan 1. hovedsetning formuleres som energibevarelse for systemet:





$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W \quad \text{1. hovedsetning}$$

Dvs: Varme  $\Delta Q$  som tilføres systemet går med til en endring  $\Delta U$  i systemets indre energi, samt til det arbeidet  $\Delta W$  systemet utfører på omgivelsene.

På "differensiell form" (dvs små endringer):

$$dQ = dU + dW$$

Merk:  $U = U(T, V)$  er en tilstandsfunksjon, dvs vi kan betrakte  $U$  som en "vanlig funksjon" av  $T$  og  $V$ . Da kan vi derivere  $U$  mhp  $T$  og  $V$ , og  $U$  har et såkalt totalt differensial:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Men  $Q$  og  $W$  er ikke tilstandsfunksjoner, men såkalte prosessvariable. Vi kan ikke skrive  $Q$  og  $W$  som "vanlige funksjoner" av tilstandsvariable. Vi kan ikke si at gassen "har en viss varme" eller "har et visst arbeid". Dermed har  $Q$  og  $W$  heller ikke noe tilhørende totalt differensial.

Noen bøker vil sette et "merke", dvs  $dQ$  og  $dW$ , for å understreke at  $Q$  og  $W$  ikke er tilstandsfunksjoner.

Altså:

- $U$  er entydig bestemt av systemets tilstand ( $T$  og  $V$ )
- $U$  er prop. med  $N$ , dvs en ekstensiv størrelse
- $Q$  og  $W$  avhenger av prosessen fra start- til slutt-tilstand

Energienheter:

I SI-enheter har vi selvsagt  $[U] = [Q] = [W] = \underline{J}$ .

Mye brukt er også (spesielt for varme):

1 cal (kalori) = påkrevd energi for å øke  $T$  fra  $14.5^\circ\text{C}$  til  $15.5^\circ\text{C}$  i 1 gram  $\text{H}_2\text{O}$  ved  $p = 1 \text{ atm}$

$\Rightarrow 1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$

Kjemikere bruker gjerne:

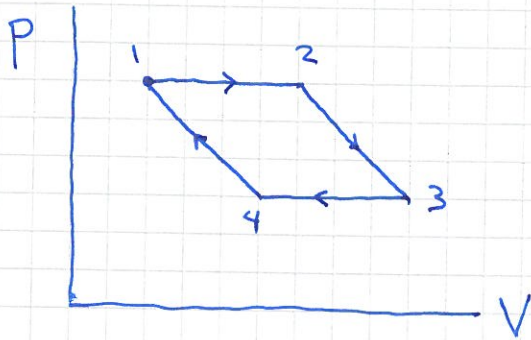
$$\begin{aligned}
 1 \text{ kcal/mol} &= 1000 \cdot 4.184 \text{ J} / 6.022 \cdot 10^{23} \text{ partikler} \\
 &= 6.948 \cdot 10^{-21} \text{ J (pr partikkel)} \\
 &= 43.4 \text{ meV} \quad (\text{---"---})
 \end{aligned}$$

$[1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}]$



# Kretsprosesser [YF 19.4; LHL 18.1; HS 11.4]

80



Prosesser som starter og slutter  
i samme tilstand

$$\Rightarrow \Delta U = 0 \text{ for kretsprosess}$$

$$\Rightarrow \Delta Q = \Delta W \quad \text{---||---}$$



Dvs:

Arbeid utført pr syklus (omløp)

= Omskuttet areal i pV-planet

Følgelig:

Med klokka  $\Rightarrow \Delta W > 0$  (Netto arbeid utført av syst.)

Mot klokka  $\Rightarrow \Delta W < 0$  (---||--- på syst.)

# Varmekapasitet [YF 17.5, 19.7; LHL 15.2; HS 8.4, 11.5] (81)

$$C = \frac{dQ}{dT} = \text{tilført varme dividert på temperaturendring}$$

Betydning av stor verdi på  $C$ :

$\Delta Q = C \cdot \Delta T$ ; dvs at det kreves mye varme  $\Delta Q$  for å gi en viss temperaturendring  $\Delta T$  dersom systemet har stor varmekapasitet  $C$

Måling av  $C$  innebærer å måle  $\Delta Q$  og tilhørende  $\Delta T$ , ofte med en annen termodyn. størrelse holdt fast, enten  $V = \text{konst.}$  eller  $p = \text{konst.}$

Med  $V = \text{konst.}$ :

$$C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V \stackrel{\substack{dV=0 \\ dW=0}}{=} \left( \frac{dU}{dT} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Med  $p = \text{konst.}$ :

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

Enhet:  $[C] = \text{J/K}$  (ert cal/K)

$C$  er prop. med stoffmengden  $\Rightarrow$  ofte mer hensiktsmessig med spesifikke varmekapasitet:

$$c = C/M = \text{varmekap. pr masseenhet} \quad [c] = \text{J/kg}\cdot\text{K}$$

$$c_m = C/n = \text{---} \text{---} \text{ mol} = \text{molar varmekap.}$$

$$[c_m] = \text{J/mol}\cdot\text{K}$$



# $C_p$ vs $C_v$ [ YF 19.7; LHL 15.2; HS 11.5 ]

(82)

Væsker, faste stoffer: liten  $\Delta V/\Delta T \Rightarrow C_p \approx C_v$

Gasser: betydelig  $\Delta V/\Delta T \Rightarrow C_p$  betydelig større enn  $C_v$

$$dQ = dU + p dV \stackrel{U=U(T,V)}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p dV$$

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

$$\Rightarrow C_p - C_v = \left[ p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (\text{gjelder generelt})$$

For ideell gass:

$$U = U(T) \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{Nk_B T}{p}\right) = \frac{Nk_B}{p} = \frac{V}{T} \Rightarrow p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = nR (=Nk_B)$$

$$\Rightarrow \boxed{C_p - C_v = nR; \quad C_{pm} - C_{vm} = R} \quad (\text{ideell gass})$$

Eksp. (ved romtemperatur):

$$\text{Ar: } C_{pm} = 2.52R, \quad C_{vm} = 1.52R, \quad C_{pm} - C_{vm} = 1.00R$$

$$\text{N}_2: C_{pm} = 3.49R, \quad C_{vm} = 2.49R, \quad C_{pm} - C_{vm} = 1.00R$$

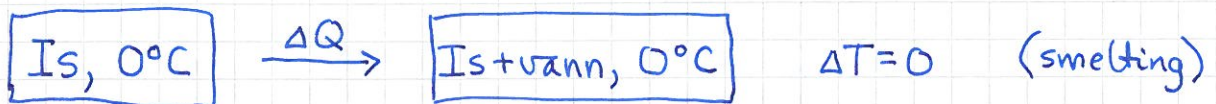
$$\text{Atomære gasser: } C_{pm} \approx 5R/2, \quad C_{vm} \approx 3R/2, \quad \gamma = C_p/C_v = 5/3$$

$$\text{2-atomige " " : } C_{pm} \approx 7R/2, \quad C_{vm} \approx 5R/2, \quad \gamma = 7/5$$

$$\text{Metaller: } c_m \approx 3R \quad (\text{Dulong-Petits lov})$$

# Latent varme [YF 17.6; LHL 13.2; HS 10.1]

(83)



Dvs: Faseoverganger. "Latent varme",  $L = \Delta Q$ ,  
tilføres uten at  $T$  endres. (Formelt blir da:  $C' \rightarrow \infty$ )

Smeltevarme, is :  $L_{sm} \approx 80 \text{ cal/g}$   
Fordampingsvarme, vann :  $L_f \approx 540 \text{ cal/g}$  } (ved 1 atm)

Sublimasjon, is  $\rightarrow$  vanndamp :  $L_{sub} \approx L_{sm} + L_f \approx 620 \text{ cal/g}$

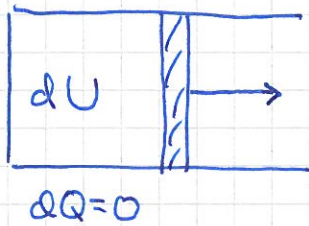
Latent varme går med til :

- å gjøre arbeid mot det ytre trykket (ved  $f$  og  $sub$ ;  
som regel liten  $\Delta V$  ved  $sm$ )
- å øke avstanden mellom molekylene, som gir økt  
indre potensiell energi uten at indre kinetisk energi  
endres  $\Rightarrow T$  kan forbli uendret



# Adiabatiska prosesser [YF 19.8; LHL 15.3, HS 11.6] (84)

= varmeisolerete prosesser,  $\Delta Q = 0$ ,  $\Delta U = -\Delta W$



$$dW = p dV$$

$$0 = dU + p dV$$

Anta ideell gass:

$$p dV = \frac{nRT}{V} dV = \overbrace{(C_p - C_v)}^{= nR} T \frac{dV}{V} = C_v (\gamma - 1) T \frac{dV}{V}$$

Her er  $\gamma = C_p / C_v$  den såkalte adiabatkonstanten.

Med  $dU = C_v dT$  fås:

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln T = -(\gamma - 1) \ln V + \text{konst.}$$

$$\Rightarrow \ln T + \ln V^{\gamma-1} = \text{konst.} \Rightarrow \ln (T \cdot V^{\gamma-1}) = \text{konst.}$$

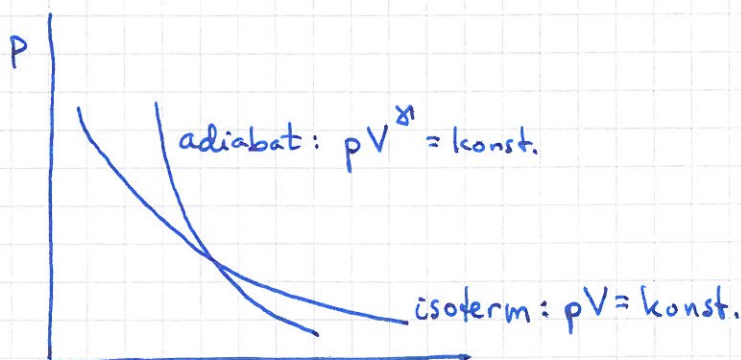
$$\Rightarrow \boxed{T \cdot V^{\gamma-1} = \text{konst.}}$$

$$T \sim p \cdot V$$

$$V \sim T/p$$

$$\boxed{p \cdot V^{\gamma} = \text{konst.}}$$

$$\boxed{p \cdot T^{-\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \text{konst.}}$$



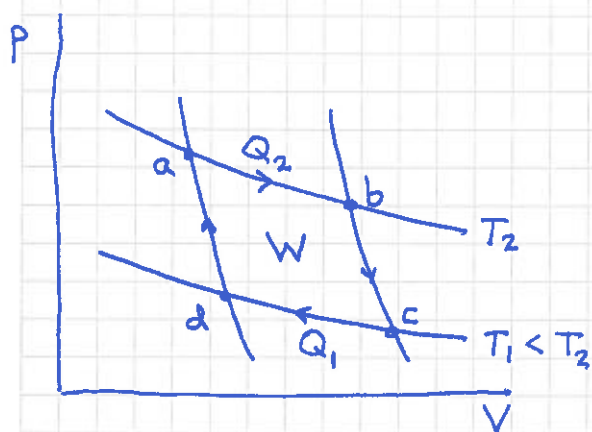
$\gamma > 1 \Rightarrow$  adiabat brattere enn isoterm for ideell gass

# Carnotprosessen [YF 20.6; LHL 15.4; HS 11.7]

(85)

[Sadi Carnot, 1796-1832, fransk ingeniør under den industrielle revolusjon]

Reversibel kretsprosess med 2 adiabatener og 2 isotermer



$a \rightarrow b$ : isoterm utvidelse ved  $T_2$ ,  $Q_2 > 0$

$b \rightarrow c$ : adiabatisk — fra  $T_2$  til  $T_1$ ,  $Q=0$

$c \rightarrow d$ : isoterm kompresjon ved  $T_1$ ,  $Q_1 < 0$

$d \rightarrow a$ : adiabatisk — fra  $T_1$  til  $T_2$ ,  $Q=0$

Virkningsgrad:  $\eta = \frac{\text{nytte}}{\text{kostnad}}$

Her: nytte = netto utført arbeid =  $W$

kostnad = tilført varme =  $Q_2$

$$\oint dU = 0 \Rightarrow W = Q_2 + Q_1$$

$$\Rightarrow \eta_c = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} < 1$$

Anta ideell gass,  $U = U(T) \Rightarrow \Delta U = 0$  langs isotermene

$$\Rightarrow Q_2 = W_{ab} = \int_{V_a}^{V_b} p dV = nRT_2 \int_{V_a}^{V_b} \frac{dV}{V} = nRT_2 \ln \frac{V_b}{V_a}$$

$$Q_1 = W_{cd} = \int_{V_c}^{V_d} p dV = \dots = nRT_1 \ln \frac{V_d}{V_c}$$

Langs adiabatene  $b \rightarrow c$  og  $d \rightarrow a$ :  $T \cdot V^{\gamma-1} = \text{konst.}$



$$\Rightarrow T_2 V_b^{\gamma-1} = T_1 V_c^{\gamma-1} \quad \text{og} \quad T_1 V_d^{\gamma-1} = T_2 V_a^{\gamma-1} \quad (86)$$

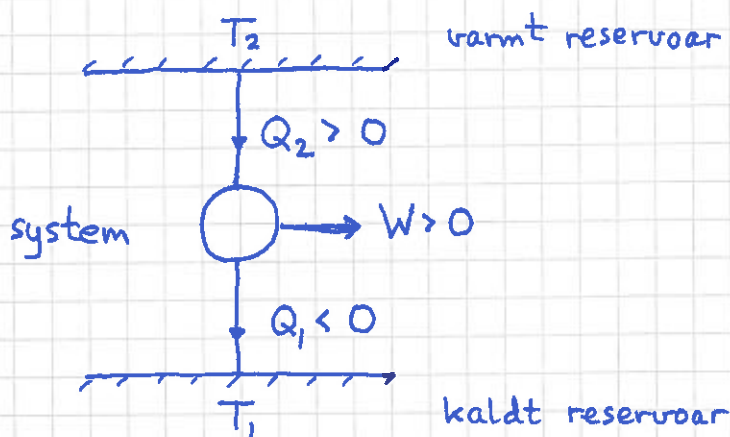
$$\Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_c}{V_b}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_d}{V_a}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_c}{V_b} = \frac{V_d}{V_a} \Rightarrow \frac{V_a}{V_b} = \frac{V_d}{V_c}$$

$$\Rightarrow Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_a}{V_b} = \underbrace{\left(-nRT_2 \ln \frac{V_b}{V_a}\right)}_{-Q_2} \cdot \frac{T_1}{T_2} = -\frac{T_1}{T_2} Q_2$$

$$\Rightarrow W = Q_2 + Q_1 = Q_2 \left(1 - T_1/T_2\right)$$

$$\Rightarrow \boxed{\eta_c = 1 - T_1/T_2} \quad \text{Virkningsgrad for Carnot-prosess, her med ideell gass.}$$

Varmekraftmaskin (som ovenfor):

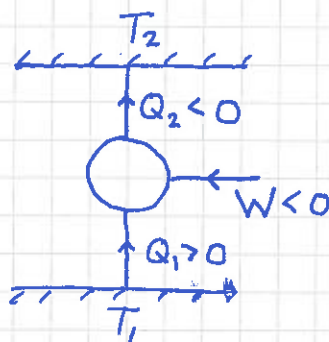
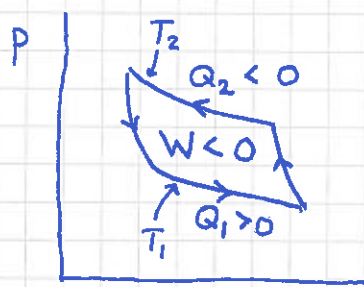


- Tilfører varme,  $Q_2$ , for å få utført arbeid,  $W$ .
- Virkningsgrad for reell varmekraftmaskin:  $\eta < \eta_c < 1$ .
- Et varmereservoar har så stor varmekapasitet  $C$  at dets temperatur ikke endrer seg ved tilførsel/uttrekk av varme,  $\Delta T = \Delta Q/C = 0$ .

# Kjøleskap og varmepumpe:

(87)

Varmekraftmasken kjørt baklengs.



- Gjør arbeid,  $W$ , på systemet for å trekke varme,  $Q_1$ , ut av lavtemperaturreservoaret.
- Kjøleskap:  $T_1$  inni ( $\approx 4^\circ\text{C}$ ),  $T_2$  utenfor ( $\approx 22^\circ\text{C}$ )

Virkn.grad (Effektfaktor):

$$E_K = \text{nytte} / \text{kostnad} = \text{varme ut av kjøleskapet} / \text{tilført arbeid (elektrisk)} = |Q_1 / W| = |Q_1 / (Q_1 + Q_2)|$$

Teoretisk grense bestemt av Carnot-prosessen:

$$E_K^c = \frac{1}{|1 + Q_2/Q_1|} = \frac{1}{|1 - T_2/T_1|} = \underline{\underline{\frac{T_1}{T_2 - T_1}}}$$

- Varmepumpe:  $T_1$  ute (mellom  $-30^\circ\text{C}$  og  $+20^\circ\text{C}$ )  
 $T_2$  inne ( $\approx 22^\circ\text{C}$ )

Effektfaktor:

$$E_V = \text{varme inn i huset} / \text{tilført arbeid} = |Q_2 / W| = |Q_2 / (Q_1 + Q_2)|$$

Teoretisk grense (Carnot):

$$E_V^c = \frac{1}{|Q_1/Q_2 + 1|} = \frac{1}{|-\frac{T_1}{T_2} + 1|} = \underline{\underline{\frac{T_2}{T_2 - T_1}}}$$



## Eksempler, kommentarer:

(88)

- Luft-til-luft varmepumpe,  $T_2 = 295 \text{ K}$  ( $22^\circ\text{C}$  inne):

$$\epsilon_V^c (T_1 = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}) = 295/22 =$$

$$\epsilon_V^c (T_1 = -20^\circ\text{C} = 253 \text{ K}) = 295/42 =$$

$$\text{Reelle varmepumper: } \epsilon_V \lesssim \epsilon_V^c / 4$$

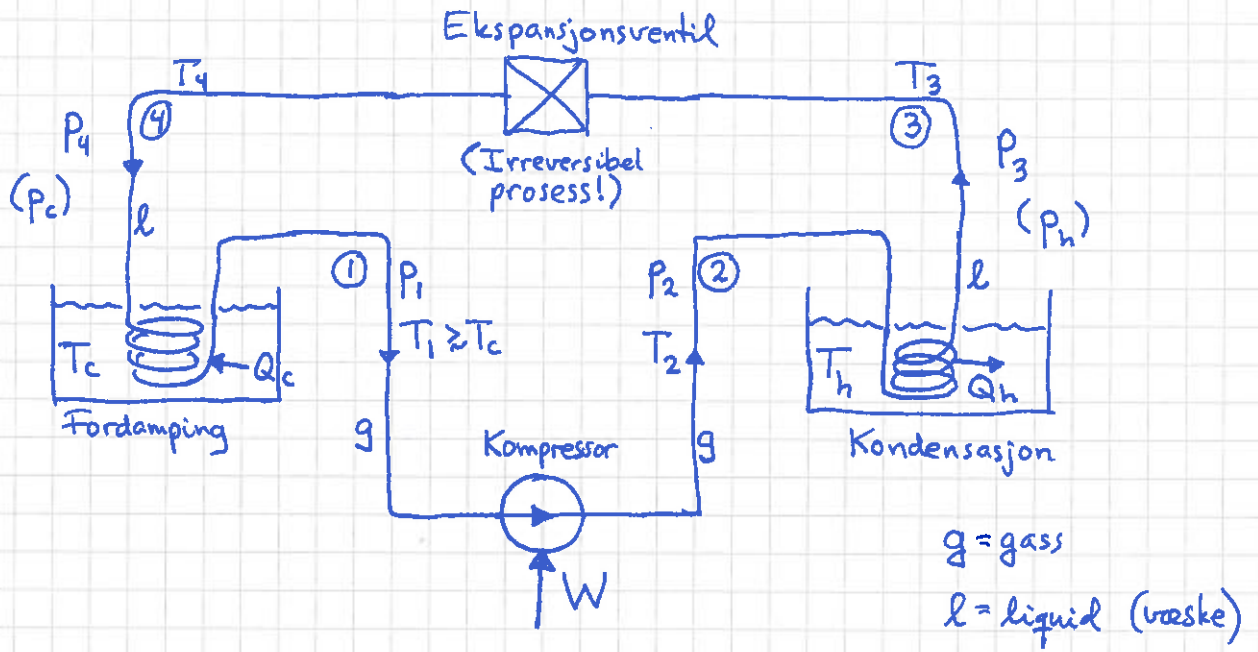
- Jordvarmepumpe:  $T_1 \approx 5^\circ\text{C} = 278 \text{ K}$  (stabilt, 80-200 m under bakken)  $\Rightarrow \epsilon_V^c \approx 295/17 =$

- Kjøleskap:  $T_1 = 4^\circ\text{C} = 277 \text{ K}$

$$\Rightarrow \epsilon_K^c = \frac{T_1}{T_2 - T_1} = \frac{277}{18} \approx 15$$

$$\Rightarrow |W| > |Q_1|/15$$

- $\Rightarrow$  Hvis varmeledning inn i kjøleskapet er f.eks.  $1.5 \text{ kW}$ , må vi forbruke elektrisk effekt  $100 \text{ W}$  for å opprettholde konstant  $T_1 = 4^\circ\text{C}$  i kjøleskapet.

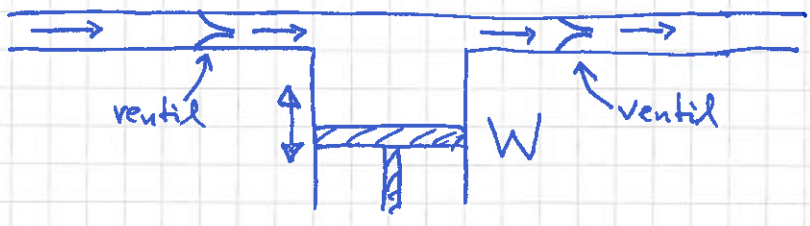


Tallverdier (f.eks.):

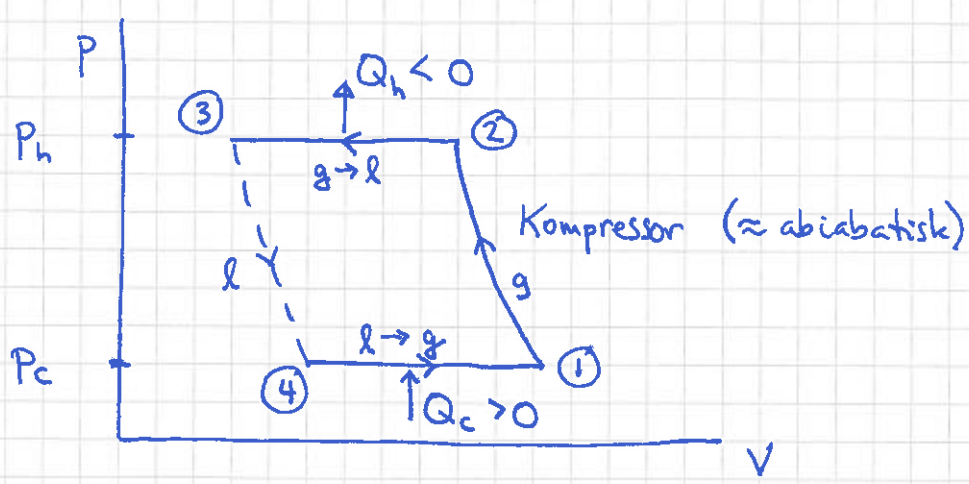
$T_1 = 3.6 \text{ (}^\circ\text{C)}, T_2 = 39.6, T_3 = 26.3, T_4 = -0.2$

$T_c = 2.9, T_h = 23.6, P_1 = P_4 = P_c = 2 \text{ bar}, P_2 = P_3 = P_h = 9 \text{ bar}$

"Systemet" er kjølevæsken som sirkulerer gjennom rørsystemet, og pumpes av kompressoren:



I et pV-diagram:

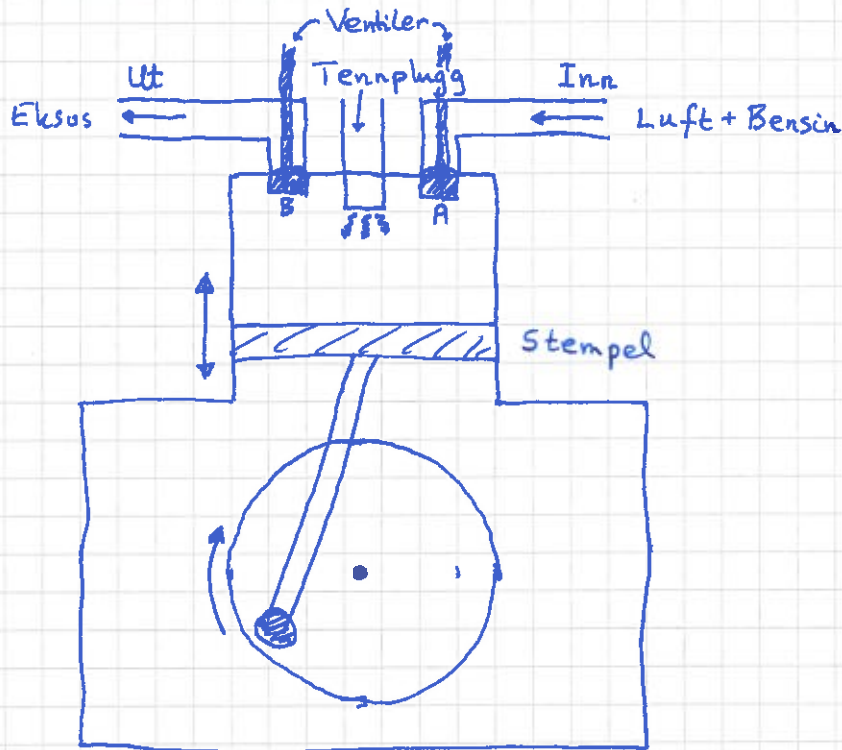




# 4-takts bensinmotor

[YF ~~20.3~~; LHL 16.4; HS 11.8]

90



1. A åpen, B lukket, luft+bensin inn

1→2. A og B lukket, stempel opp, adiabatisk kompresjon  
 $\Delta V < 0$ ,  $\Delta p > 0$ ,  $\Delta T > 0$ ,  $W_{12} < 0$ ,  $Q_{12} = 0$

2→3. A og B lukket, antenning med gnist fra tennplugg  
 $\Delta V = 0$ ,  $\Delta p > 0$ ,  $\Delta T > 0$ ,  $W_{23} = 0$ ,  $Q_{23} > 0$

3→4. A og B lukket, stempel ned, adiabatisk utvidelse  
 $\Delta V > 0$ ,  $\Delta p < 0$ ,  $\Delta T < 0$ ,  $W_{34} > 0$ ,  $Q_{34} = 0$

4→1. A lukket, B åpen, stempel opp, eksos ut  
 $\Delta V = 0$  (for "systemet" = forbrent ~~luft~~ luft/bensin-blanding)  
 $\Delta T < 0$ ,  $\Delta p < 0$ ,  $Q_{41} < 0$ ,  $W_{41} = 0$

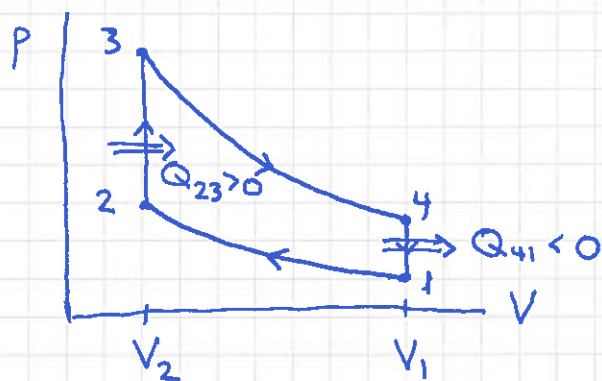
1. A åpen, B lukket, luft + bensin inn

osv.

# Idealisering i pV-diagram:

(91)

Reversibel Otto-syklus.



$$\eta_0 = \frac{W}{Q_{23}} = \frac{Q_{23} + Q_{41}}{Q_{23}} = \frac{Q_{23} - |Q_{41}|}{Q_{23}} = 1 - \frac{|Q_{41}|}{Q_{23}}$$

$$Q_{23} = C_V (T_3 - T_2), \quad |Q_{41}| = C_V (T_4 - T_1)$$

$$\Rightarrow \eta_0 = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_4 (1 - T_1/T_4)}{T_3 (1 - T_2/T_3)}$$

Adiabater 1→2 og 3→4  $\Rightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (T_1 < T_2)$

[ $\gamma \approx 1.4$ ; mest luft] og  $T_4 V_1^{\gamma-1} = T_3 V_2^{\gamma-1} \quad (T_4 < T_3)$

$$\Rightarrow \frac{T_1}{T_4} = \frac{T_2}{T_3} \quad \text{og} \quad \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow \eta_0 = 1 - \frac{T_4 (1 - T_1/T_4)}{T_3 (1 - T_2/T_3)} = \underline{\underline{1 - \frac{T_4}{T_3}}} \quad \left[ \begin{array}{l} \eta_c = 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} \\ \Rightarrow \eta_0 < \eta_c \end{array} \right]$$

ert.  $\eta_0 = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = 1 - \frac{1}{(V_1/V_2)^{\gamma-1}}$

der  $V_1/V_2 =$  kompresjonsforholdet

Diesel-syklus:



2 adiabater, 1 isober, 1 isokor



Kinetisk gasteori; Statistisk mekanikk

[YF 18; LHL 14, 17.11; HS 9]

Antagelser (kinetisk gasteori) [YF 18.3; LHL 14.1; HS 9.1]

- Lav tetthet,  $V_{\text{molekyl}} \ll V/N = \text{tilgjengelig vol. pr partikkel}$
- OK ved normale betingelser:

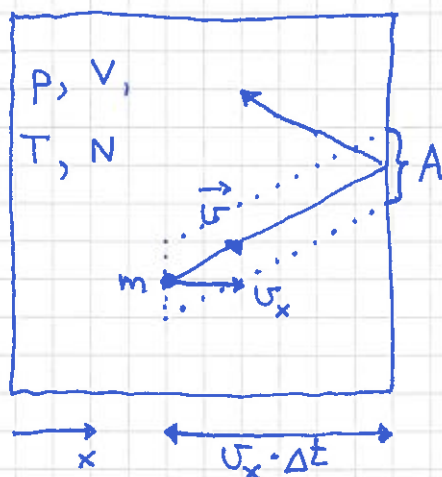
$$V_{\text{molekyl}} \sim (3 \text{ \AA})^3$$

$$V/N \sim k_B T / p \approx (1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 / 10^5) \text{ m}^3 \sim (35 \text{ \AA})^3$$

- Elastiske kollisjoner
- Isotrope forhold: Likt i alle retninger

Mikroskopisk tolkning av p og T [YF 18.3; LHL 14.1; HS 9.1]

Boks med ideell gass:



Trykk mot del av veggen med areal  $A$ :  $p = F_x / A$

Newtons 2. lov:  $F_x = \Delta P_x / \Delta t$

der  $\Delta P_x = \text{impuls overført til } A \text{ i løpet av tida } \Delta t$ .

Impuls overført til veggen pr molekyl som kolliderer med veggen:

$$2 \cdot m u_x \quad (m = \text{molekylmassen})$$

Antall molekyler som treffer A i løpet av  $\Delta t$ :

(93)

$$\underbrace{\frac{1}{2} N} \cdot \underbrace{\frac{A \cdot v_x \Delta t}{V}}$$

= de som har  $v_x > 0$

= andel av molekylene som treffer A i løpet av  $\Delta t$

( $A \cdot v_x \Delta t$  = volum av stiple parallelepiped)

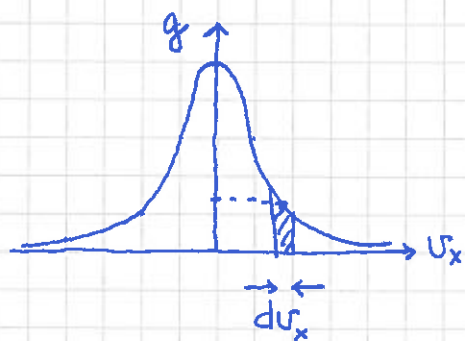
⇒ Total impuls overført til A (veggen) fra gassen i løpet av  $\Delta t$ :

$$\Delta P_x = 2m v_x \cdot \frac{1}{2} N \cdot A \cdot v_x \Delta t / V$$

⇒ Trykket mot A, og dermed trykket i gassen, blir:

$$p = N m v_x^2 / V$$

Har så langt antatt samme  $v_x$  for alle molekylene. Stemmer ikke; molekylene har en fordeling av hastigheter, som pga isotropi må være symmetrisk (for  $\vec{v}$  og komponentene  $v_x, v_y$  og  $v_z$ ):



$g(v_x) dv_x$  = andel molekyler med x-komp. av  $\vec{v}$  i  $(v_x, v_x + dv_x)$  (= skravert areal)

En gitt partikkel må ha en eller annen verdi av  $v_x$

$$\Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) dv_x = 1 \quad \left( \begin{array}{l} \text{dvs sannsynlighetsfordelingen} \\ g(v_x) \text{ må være normert} \end{array} \right)$$

Vi kan uten videre slå fast: [ $\langle \dots \rangle$  = midde(verdi av ...)]

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x g(v_x) dv_x = 0$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 g(v_x) dv_x > 0$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \quad (\text{pga isotropi})$$



Dermed:

(94)

$$\text{Trykket i gassen: } \underline{p} = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle = \underline{\underline{\frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle K \rangle}}$$

der  $\langle K \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle =$  midlere kinetisk energi pr molekyl

Samtidig har vi  $p = Nk_B T / V$ , ideell gass tilstandsligning.

$$\Rightarrow \boxed{\frac{2}{3} \langle K \rangle = k_B T}; \quad \langle K \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Dvs:  $T$  er et mål på molekylene's midlere kinetiske energi.

For enatomige gasser (f.eks. edelgasser som He, Ne etc.), som kan betraktes som punktpartikler uten gjensidig vekselvirkning, dvs ideell gass, er det ikke andre bidrag til indre energi enn ~~atomenes~~ kin. energi:

$$U = N \langle K \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\Rightarrow C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} N k_B = \frac{3}{2} n R$$

(se s. 81)

$$c_{vm} = C_V / n = \frac{3}{2} R$$

Som stemmer bra med eksperimenter.

For toatomige molekyler er det ikke fullt så enkelt; vi kommer straks tilbake til det.

# Maxwells hastighetsfordeling

[YF 18.5; LHL 14.3; HS 9.2.1]

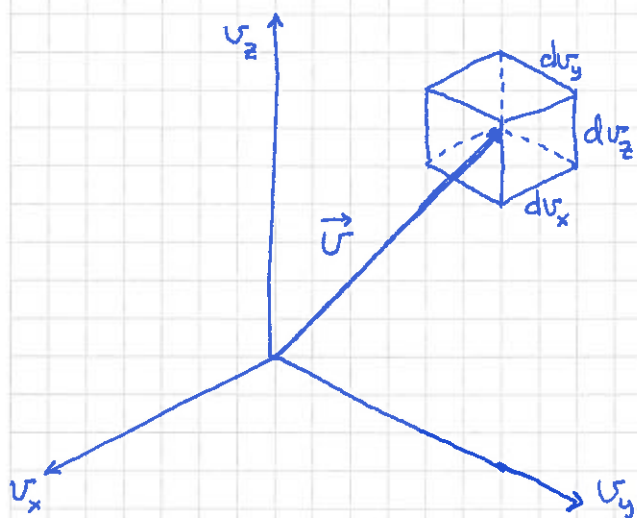
(95)



$g(v_x) dv_x =$  sanns. for  $x$ -komp. av  $\vec{v}$  i  $(v_x, v_x + dv_x)$

$F(\vec{v}) d^3v =$  " " " hastighet i  $(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$

$f(v) dv =$  " " " "fart" ( $|\vec{v}|$ ) i  $(v, v + dv)$



$$F(\vec{v}) d^3v = F(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z$$

= sanns. for hastighet  
i boksen med volum

$$d^3v = dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$$

Antagelser:

① Isotropi. Da er  $g(v_x) = g(-v_x)$  (uavh. av fortegn, som allerede fastslått s. 93) og  $F(\vec{v}) = F(v)$  (uavh. av retningen på  $\vec{v}$ , kun avh. av  $v = |\vec{v}|$ ).

② Uavhengige komponenter  $v_x, v_y, v_z$ . Drs: Hvis du måler  $v_x$  for en partikkel, kan du ikke bruke resultatet til å si noe om  $v_y$  og  $v_z$ .



$$\textcircled{1} + \textcircled{2} \Rightarrow F(v) d^3v = [g(v_x)dv_x] \cdot [g(v_y)dv_y] \cdot [g(v_z)dv_z] \quad \textcircled{96}$$

dvs:

$$F(v) = g(v_x) \cdot g(v_y) \cdot g(v_z)$$

[Analogt eksempel: Sanns. for å slå 3 6-ere med 3 terninger =  $\frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6}$ ]

Ta ln på begge sider:

$$\ln F(v) = \ln g(v_x) + \ln g(v_y) + \ln g(v_z)$$

Siden  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ , er det her ikke mange mulige funksjoner  $g$  som kan oppfylle denne ligningen. Det er faktisk bare en eneste mulighet:

$$\ln g(v_x) = a - bv_x^2$$

[Høyre side blir da:  $3a - b(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = 3a - bv^2$ , dvs en funksjon av  $v$ , som vi skulle ha, siden venstre side er en funksjon av  $v$ .]

Dermed:

$$g(v_x) = e^a \cdot e^{-bv_x^2}$$

Eliminerer / Fastlegger konstanten  $e^a$  med normeringskravet:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) dv_x = e^a \int_{-\infty}^{\infty} e^{-bv_x^2} dv_x$$

Triks for å bestemme dette integralet:

$$I_0 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-bx^2} dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2} dy$$

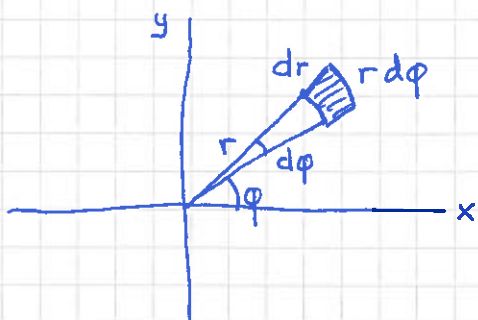
$$\Rightarrow I_0^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-b(x^2+y^2)} dx dy$$

Geometrisk kan dette dobbeltintegralet oppfattes som volumet

mellom  $xy$ -planet og flaten  $z = \exp(-b(x^2+y^2))$ .

Vi kan like gjerne bruke polarkoordinater  $r, \varphi$ .

Da er  $x^2+y^2 = r^2$ , og flatelementet blir  $dr \cdot r d\varphi$  istedetfor  $dx \cdot dy$ :



For å dekke hele  $xy$ -planet, må vi la  $r$  gå fra 0 til  $\infty$  og  $\varphi$  fra 0 til  $2\pi$ .

$$\begin{aligned} \Rightarrow I_0^2 &= \int_0^\infty \int_0^{2\pi} e^{-br^2} \cdot dr \cdot r d\varphi \\ &= \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{=2\pi} \underbrace{\int_0^\infty r e^{-br^2} dr}_{= \int_0^\infty -\frac{1}{2b} e^{-br^2} = \frac{1}{2b}} = 2\pi \cdot \frac{1}{2b} = \frac{\pi}{b} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow I_0 = \sqrt{\pi/b}$$

$$\Rightarrow 1 = e^a \int_{-\infty}^\infty e^{-bv_x^2} dv_x = e^a \cdot \sqrt{\frac{\pi}{b}}$$

$$\Rightarrow \underline{e^a = \sqrt{\frac{b}{\pi}}}$$

Fra s93,94 :  $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} \cdot \frac{2 \langle K \rangle}{m} = \frac{k_B T}{m}$ ,

som vi kan bruke til å fastlegge  $b$ :

$$\frac{k_B T}{m} = \langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^\infty v_x^2 g(v_x) dv_x = \sqrt{\frac{b}{\pi}} \int_{-\infty}^\infty v_x^2 e^{-bv_x^2} dv_x$$



Triks for å bestemme dette integralet:

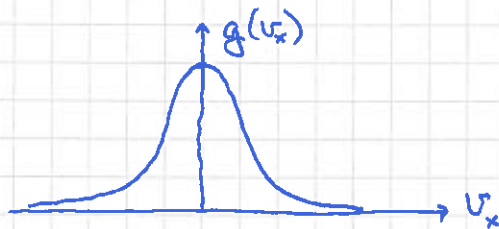
(98)

$$I_2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-bx^2} dx = -\frac{d}{db} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-bx^2} dx \right\}$$
$$= -\frac{d}{db} I_0 = -\frac{d}{db} \sqrt{\frac{\pi}{b}} = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} b^{-3/2}$$

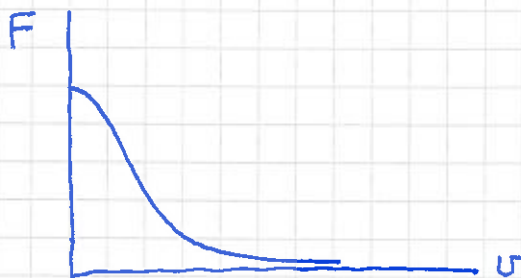
$$\Rightarrow \frac{k_B T}{m} = \sqrt{\frac{b}{\pi}} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \cdot b^{-3/2} \quad \Rightarrow \quad \underline{b = \frac{m}{2k_B T}}$$

Dermed har vi Maxwells hastighetsfordeling, for komponentene  $v_x, v_y, v_z$ , for hastigheten  $\vec{v}$ , og for  $v = |\vec{v}|$ :

$$g(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv_x^2/2k_B T}$$



$$F(v) = g(v_x) g(v_y) g(v_z) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$



Fartfordelingen  $f(v)$  bestemmes fra hastighetsfordelingen

$F(\vec{v}) \stackrel{\text{isotropi!}}{=} F(v)$  ved å summere (integrere!) over alle mulige retninger:

$$f(v)dv = \text{andel molekylar med } |\vec{v}| \text{ i } (v, v+dv)$$



kuleskall med radius  $r$  og tykkelse  $dr$ , dens volum  $4\pi r^2 \cdot dr$

$$F(v)d^3v = \text{andel molekylar med } \vec{v} \text{ i } (\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$$

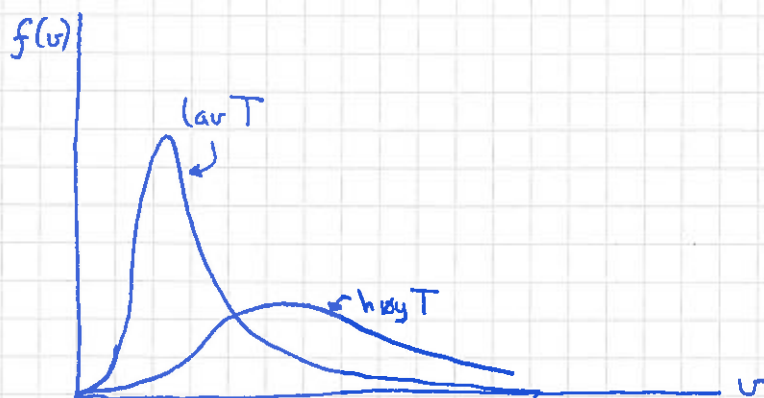


$d^3v =$  liten del av kuleskallet ovenfor

Vi ser at hvis vi summerer (integrerer)  $F(v)d^3v$  over alle mulige retninger, så må vi få  $F(v) \cdot \text{kuleskallvolumet} = F(v) \cdot 4\pi v^2 dv$ , og dette må være andelen molekylar med  $|\vec{v}|$  mellom  $v$  og  $v+dv$ :

$$\Rightarrow F(v) \cdot 4\pi v^2 dv = f(v) \cdot dv$$

$$\Rightarrow f(v) = 4\pi v^2 F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T}$$





## Eksempler:

100

- $\langle v_x \rangle = 0$  (pga symmetri)
- $\langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle = 3k_B T/m$   
 $\Rightarrow v_{\text{rms}} \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3k_B T/m}$  ("root mean square")

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-mv^2/2k_B T} dv$$

$$\int_0^{\infty} v^3 e^{-mv^2/2k_B T} dv = -\frac{d}{db} \int_0^{\infty} v e^{-bv^2} dv \quad (b = m/2k_B T)$$

$$= -\frac{d}{db} \left\{ \int_0^{\infty} -\frac{1}{2b} e^{-bv^2} \right\} = -\frac{d}{db} \left( \frac{1}{2b} \right) = \frac{1}{2b^2} = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{2k_B T}{m} \right)^2$$

$$\Rightarrow \langle v \rangle = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot 2 \cdot \left( \frac{2k_B T}{m} \right)^2 = \dots = \sqrt{8k_B T/\pi m}$$

Dvs:  $v_{\text{rms}} > \langle v \rangle$

- Lydbølger i en gass forplanter seg med hastighet

$$v_{\text{lyd}} = \sqrt{\gamma k_B T/m} \quad (\gamma = C_p/C_v = \text{adiabatkonst.})$$

dvs

$$\underbrace{v_{\text{rms}} \sim \langle v \rangle}_{\text{partikkelhastighet}} \sim \underbrace{v_{\text{lyd}}}_{\text{bølgehastighet}}$$

$$[\text{Luft ved } 300 \text{ K: } v_{\text{lyd}} \approx \sqrt{1.4 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 / 0.029 \cdot 6 \cdot 10^{-23}} \approx \underline{346 \text{ m/s}}]$$

$$\text{med } \gamma = 7/5 = 1.4 \quad \text{og} \quad m = 29 \text{ g/mol} = 0.029 \cdot 6 \cdot 10^{-23} \text{ kg pr molekyl}]$$

# Statistisk mekanikk

[LHL 17.11; HS 9.2]

(101)

Kinetisk teori for ideell gass har vist oss at sannsynligheten for at en partikkel har energi  $E$  i et system ved temperatur  $T$  er

$$F(v) d^3v \sim e^{-E(v)/k_B T} d^3v$$

med  $E(v) = K = \frac{1}{2} m v^2$ .

Dette er et spesialtilfelle av et generelt resultat:

Sannsynligheten for at en gitt partikkel, i et system ved temperatur  $T$ , har energi  $E$ , er proporsjonal med Boltzmann-faktoren

$$\exp\{-E/k_B T\}$$

Herav følger umiddelbart det såkalte

Klassiske ekvipartisjonsprinsippet:

[ekvi = lik ; partisjon = fordeling]

Hver frihetsgrad (dvs: uavhengig variabel) som bidrar kvadratisk i energifunksjonen  $E$ , bidrar med  $\frac{1}{2} k_B T$  til midlere energi.



Bewis for "E.P.P." :

Se på generelt kvadratisk bidrag  $E(s) = A s^2$

Da er, ifølge Boltzmann,

$$g(s)ds = C \cdot e^{-As^2/k_B T} ds$$

sanns. for at  $s$  skal ligge i  $(s, s+ds)$ .

Normering av sanns. gir

$$1 = C \cdot \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-As^2/k_B T} ds}_{= \sqrt{\pi/(A/k_B T)}} \Rightarrow C = \sqrt{\frac{A/k_B T}{\pi}}$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} E(s)g(s)ds = \int_{-\infty}^{\infty} A s^2 \sqrt{\frac{A}{\pi k_B T}} e^{-As^2/k_B T} ds$$

$$= \dots = \underline{\underline{\frac{1}{2} k_B T}} \quad [se s. 98] \quad \underline{ged.}$$

Eks: Hva blir  $U$  og  $C_V$  for ideell gass med  $N$  punktpartikler?  
[Jf. eks. s. 94]

Løsning:  $E = K = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$   
dvs 3 kvadr. ledd (uavhengige!) pr partikkel  
i energifunksjonen  $E$  (dvs: "3 kvadr. frihetsgrader")

Dermed, ifølge EPP:  $\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T$  pr partikkel

$$\Rightarrow U = N \langle E \rangle = \underline{\underline{\frac{3}{2} N k_B T}}$$

$$C_V = \partial U / \partial T = \underline{\underline{\frac{3}{2} N k_B}} = \underline{\underline{\frac{3}{2} n R}}$$

# Kvantemekanikk ("QM") og partisjonsfunksjonen (Z)

103

Ifølge klassisk mekanikk (Newtonmekanikk) kan målbare fysiske størrelser (f.eks. impuls  $\vec{p}$ , dreieimpuls  $\vec{L}$ , energi  $E$ ) for et gitt system ha alle mulige verdier, dvs de er kontinuerlige størrelser.

Ifølge kvantemekanikk (QM) kan målbare fysiske størrelser for et gitt system bare ha bestemte verdier, dvs de er kvantiserte størrelser.

Eks: Elektronet i et hydrogenatom har energi

$$E_j = -E_0 / j^2 \quad \text{med } E_0 \approx 13.6 \text{ eV og } j = 1, 2, 3, \dots$$

Generelt for et "kvantemekanisk system":

Tillatte energinivåer er  $E_1, E_2, E_3, \dots$

Systemet kan beskrives med klassisk mekanikk hvis temp.  $T$  er "tilstrekkelig høy", dvs hvis termisk energi  $k_B T$  er stor i forhold til avstanden mellom energinivåene:

$$k_B T \gg \Delta E ; \quad \Delta E = E_j - E_{j-1}$$

Vi er da i "den klassiske grensen", og energien kan betraktes som en kontinuerlig funksjon (av hastigheter etc.). Vi er ikke lenger i stand til å måle at energien er kvantisert.



Hvis vi nå har et QM system, vil sanns. for at en gitt partikkel har energien  $E_j$  (ifølge Boltzmann!) være:

$$\pi_j = C \cdot e^{-E_j/k_B T} \quad j=1,2,3,\dots$$

[Merk at med kvantiserte verdier  $E_j$  blir sannsynligheten "endelig" (dvs: ikke lik null) for en bestemt energi. Med kontinuerlig  $E$  blir sanns. strengt tatt lik null for en bestemt energiverdi; vi må betrakte et lite intervall for å kunne snakke om en endelig sannsynlighet.]

Normering:  $1 = \sum_j \pi_j = C \cdot \sum_j e^{-E_j/k_B T}$

$$\Rightarrow C = \left\{ \sum_j e^{-E_j/k_B T} \right\}^{-1}$$

Partisjonsfunksjonen (Tilstandssum; "Zustandsum") :

$$Z \stackrel{\text{def}}{=} \sum_j e^{-E_j/k_B T}$$

Dermed:

$$\pi_j = \frac{1}{Z} e^{-E_j/k_B T} = \frac{e^{-E_j/k_B T}}{\sum_j e^{-E_j/k_B T}}$$

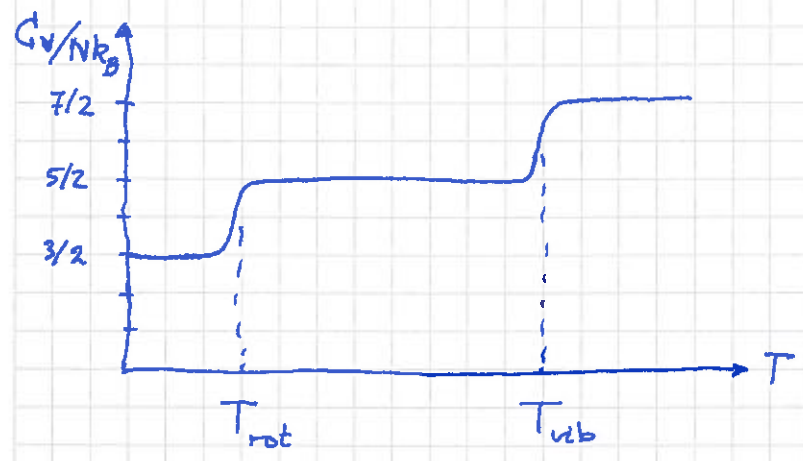
= sanns. for å måle ("finne") gitt partikkel, i system med temp.  $T$ , med energi  $E_j$

# Toatomige molekyler



Eks:  $O_2, H_2, HCl$

$C_{V}$  eksperimentelt:

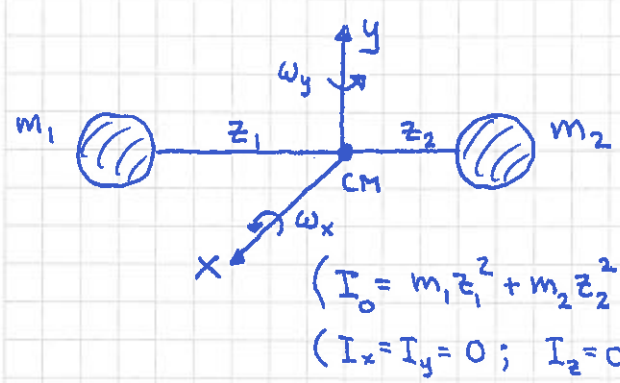


	$T_{rot}$	$T_{vib}$ (K)
$O_2$	2.1	2230
$N_2$	2.9	3340
$H_2$	85.4	6210

Hvordan kan vi forklare den målte  $C_V(T)$  ?

Trenger et par QM-resultater og litt stat. mek.

Rotasjon av toatomig molekyl:



$$K_{rot} = \frac{1}{2} I_0 \omega^2 = \frac{1}{2} I_0 (\omega_x^2 + \omega_y^2)$$

$$\vec{L} = I_0 \vec{\omega} \Rightarrow \omega^2 = L^2 / I_0$$

$$\Rightarrow K_{rot} = \frac{L^2}{2I_0}$$

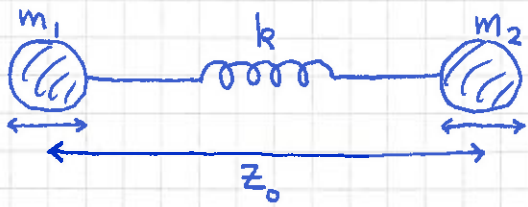
Klassisk: kontinuerlig dreieimpuls  $L$  (alle verdier er mulig)

QM:  $L^2 = l(l+1) \hbar^2$ ;  $l = 0, 1, 2, \dots$ ;  $\hbar = h/2\pi = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$  (Plancks konstant)

$$\Rightarrow K_{rot}^{(l)} = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I_0}; \quad \dots$$



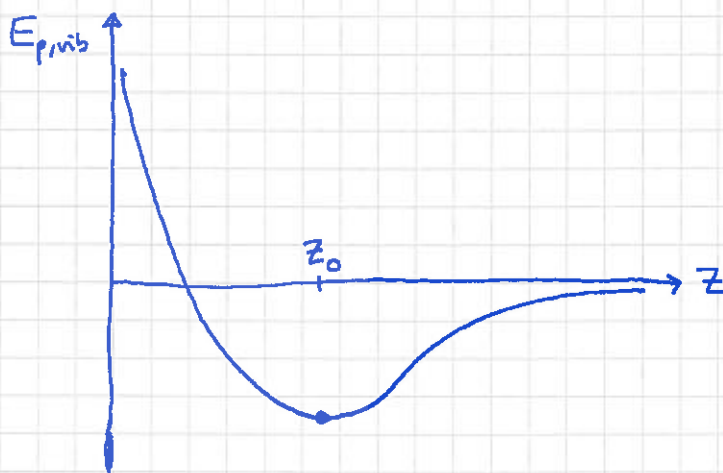
# Vibrasjon i toatomig molekyl:



I molekylets CM-system (dvs der CM er i ro) er det ingen translasjon av molekylet, men derimot kin.energi knyttet til rotasjon om CM ( $K_{rot}$ , se s. 105), og vibrasjon,  $K_{vib}$ , som skyldes at  $m_1$  og  $m_2$  svinger fram og tilbake omkring sine likevektsposisjoner.

Bindingen mellom  $m_1$  og  $m_2$  skyldes vekselvirkningen mellom dem. Denne kan beskrives med en potensiell energi

$E_{p,vib}$ , som inneholder en sterk frastøtende kraft hvis avstanden  $z$  mellom  $m_1$  og  $m_2$  blir mindre enn likevektsavstanden  $z_0$ , og en svakere tiltrekkende kraft hvis  $z$  blir større enn  $z_0$ :



[Kvalitativt samme som for atomer og molekyler som ikke danner kjemisk binding, jf. van der Waals tilstandsligning, s. 69 og 70.]

For vibrasjon med liten amplitude er  $z$  hele tiden nær  $z_0$ , og vi kan tilnærme  $E_{p,vib}$  med harmonisk oscillator:

$$E_{p,vib} \approx \frac{1}{2} k (z - z_0)^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 (z - z_0)^2 \quad [\omega^2 = k/m]$$

Her er  $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  molekylets "reduuerte masse". (107)

I tillegg kommer kinetisk vibrasjonsenergi,

$$K_{\text{vib}} = \frac{1}{2} m_1 \dot{z}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{z}_2^2,$$

der  $z_1$  og  $z_2$  er avstanden fra CM til hhv  $m_1$  og  $m_2$ , se figur s. 105. Dette kan ved første øyeblikk se ut som to kvadratiske bidrag til  $K_{\text{vib}}$ , men her er  $\dot{z}_1$  og  $\dot{z}_2$  ikke uavhengige variable: Siden CM er i ro i  $z=0$  i CM-systemet, er  $m_1 z_1 + m_2 z_2 = 0$ , dvs  $\dot{z}_2 = -(m_1/m_2) \dot{z}_1$ , altså ikke uavhengige variable. Dermed representerer  $K_{\text{vib}}$  bare ett kvadratisk bidrag til total energi:

$$K_{\text{vib}} = \frac{1}{2} m_1 \dot{z}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \left(-\frac{m_1}{m_2} \dot{z}_1\right)^2 = \frac{1}{2} m_1 \dot{z}_1^2 + \frac{1}{2} \frac{m_1^2}{m_2} \dot{z}_1^2 = \frac{1}{2} m_1 \dot{z}_1^2 \cdot \frac{m_1}{m}$$

$$\text{(evt. } K_{\text{vib}} = \frac{1}{2} m_2 \dot{z}_2^2 \cdot \frac{m_2}{m} \text{)}$$

Hvis  $m_1 = m_2$ , er  $m = m_1/2$ , og  $K_{\text{vib}} = \frac{1}{2} m_1 \dot{z}_1^2 \cdot 2$ , OK.

Hvis  $m_2 \gg m_1$ , er  $m \approx m_1$ , og  $K_{\text{vib}} \approx \frac{1}{2} m_1 \dot{z}_1^2$ , OK. [ $m_2 \approx$  uregg!]

Klassisk: ingen restriksjoner på total energi  $E = K_{\text{vib}} + E_{p,\text{vib}}$ ,  
dvs kontinuerlig energifunksjon  $E$

$$\text{QM: } E_{\text{vib}}^{(j)} = (j + 1/2) \hbar \omega \quad ; \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

$$\omega^2 = \left\{ \frac{d^2 E_{p,\text{vib}}}{dz^2} \right\}_{z=z_0} / m$$



Med klassisk mekanikk forventer vi nå følgende for våre toatomige molekyler: Vi har 7 uavhengige kvadratiske ledd i energifunksjonen pr molekyl:

$$\text{Translasjon: } K_{\text{trans}} = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

$$\Rightarrow 3 \cdot \frac{1}{2} k_B T \text{ pr molekyl}$$

$$\text{Rotasjon: } K_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y \omega_y^2 = \frac{1}{2} I_0 (\omega_x^2 + \omega_y^2)$$

$$\Rightarrow 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T \text{ pr molekyl}$$

[Merk: Ikke noe bidrag til  $K_{\text{rot}}$  pga rotasjon om z-aksen,  $\omega_z$ , fordi treghetsmomentet  $I_z$  mhp z-aksen er lik null for to punktpartikler som ligger på z-aksen.]

$$\text{Vibrasjon: } E_{\text{vib}} = K_{\text{vib}} + E_{p,\text{vib}}, \text{ med}$$

$$K_{\text{vib}} = \frac{1}{2} m_1 \dot{z}_1^2 \cdot \frac{m_1}{m}, \quad E_{p,\text{vib}} = \frac{1}{2} m \omega^2 (z - z_0)^2$$

$$(z = z_2 - z_1)$$

$$\Rightarrow 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T \text{ pr molekyl}$$

$$\Rightarrow U_{\text{klassisk}} = N \cdot \frac{7}{2} k_B T$$

$$\Rightarrow C_V^{\text{klassisk}} = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{7}{2} N k_B = \frac{7}{2} n R$$

Fra  $C_V(T)$  s. 105 ser vi at dette kun stemmer for riktig høye temperaturer,  $T > T_{\text{vib}}$ .

# Oppklaring med kvantemekanikk:

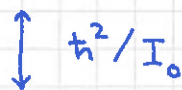
$$K_{\text{rot}}^{(l)} = l(l+1) \hbar^2 / 2I_0 = 0, 2\hbar^2/2I_0, 6\hbar^2/2I_0, 12\hbar^2/2I_0, \dots$$

$l=3$  \_\_\_\_\_

$l=2$  \_\_\_\_\_

$l=1$  \_\_\_\_\_

$l=0$  \_\_\_\_\_



Hvis  $k_B T \ll \hbar^2 / I_0$ , er det ikke nok termisk energi tilgjengelig til å eksitere molekylens rotasjonsbevegelse.

Da vil  $\pi_0^{\text{rot}} = Z_{\text{rot}}^{-1} \cdot \exp(-K_{\text{rot}}^{(0)} / k_B T) \approx 1$

(og  $\pi_l^{\text{rot}} \approx 0$  for  $l=1, 2, \dots$ ), dvs alle molekylene

har rotasjonsenergi  $K_{\text{rot}}^{(0)} = 0$ . Alle molekylene er i

grunntilstanden ( $l=0$ ) med hensyn på rotasjon, og

vi sier at rotasjonsfrihetsgradene er frosset ut.

Men da blir  $K_{\text{rot}}$  uavhengig av  $T$ , dvs  $\Delta K_{\text{rot}} / \Delta T = 0$ ,

dvs selv om vi øker temperaturen med  $\Delta T$ , blir det ingen

endring i  $K_{\text{rot}}$ ! Da bidrar  $K_{\text{rot}}$  ikke til  $C_V$ !

Det klassiske ekuipartisjonspriippet bryter sammen!

Tilsvarende:  $E_{\text{vib}}^{(j)} = (j + 1/2)\hbar\omega = \frac{1}{2}\hbar\omega, \frac{3}{2}\hbar\omega, \frac{5}{2}\hbar\omega, \dots$

$j=2$  \_\_\_\_\_

$j=1$  \_\_\_\_\_

$j=0$  \_\_\_\_\_



Hvis  $k_B T \ll \hbar\omega$ , er  $\pi_0^{\text{vib}} \approx 1$ , og alle

molekyler i grunntilstanden ( $j=0$ ) mhp

vibrasjon. Og  $E_{\text{vib}}$  bidrar ikke til  $C_V$ .

Hvis derimot  $T \gtrsim T_{\text{rot}}$ , vil  $K_{\text{rot}}$  gi bidrag  $2 \cdot \frac{1}{2} k_B T$  til  $\frac{U}{N}$ , og hvis  $T \gtrsim T_{\text{vib}}$ , vil  $E_{\text{vib}}$  gi bidrag  $2 \cdot \frac{1}{2} k_B T$  til  $\frac{U}{N}$ . (110)

Translasjon fryses ikke ut for  $T \approx 0$ . Dermed blir  $G_V = \frac{3}{2} N k_B$  fra  $T \approx 0$  til  $T \sim T_{\text{rot}}$ ,  $\frac{5}{2} N k_B$  mellom  $T_{\text{rot}}$  og  $T_{\text{vib}}$ , og  $\frac{7}{2} N k_B$  for  $T \gtrsim T_{\text{vib}}$ .

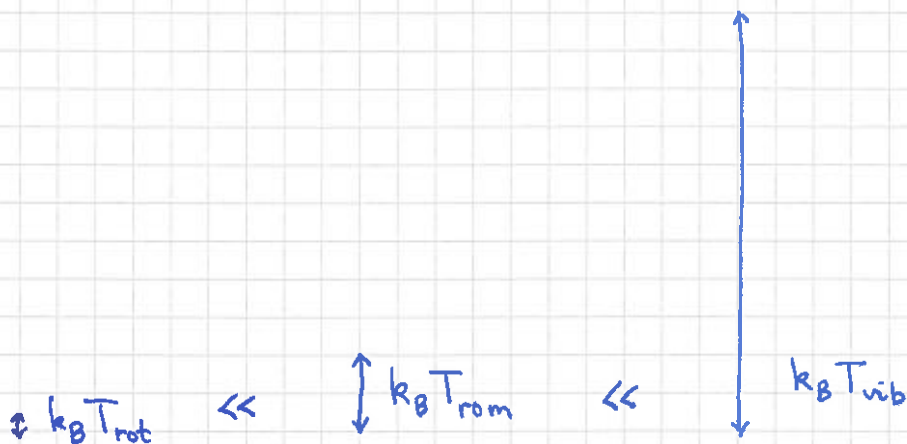
Dvs,  $G_V(T)$  for toatomige molekyler er forklart!

Tallmessig er det enkelt å estimere  $I_0$  for ulike molekyler, ved å slå opp/google bindingslengder og atommasser. Dette gir estimater for  $T_{\text{rot}} \sim [K_{\text{rot}}^{(1)} - K_{\text{rot}}^{(0)}] / k_B$ , som stemmer noenlunde med tall gitt på s. 105.

Vibrasjonsfrekvensen  $\omega$  er bestemt av krumningen til  $E_{\text{vib}}$  samt atomenes masse.

Typisk er  $\hbar\omega$  for vibrasjonsbevegelsen mye større enn  $\hbar^2/I_0$  for rotasjonsbevegelsen.

Ved romtemperatur vil som regel rotasjonsbevegelsen være eksitert ( $T_{\text{rot}} \ll T_{\text{rom}} \sim 300 \text{ K}$ ), mens vibrasjonsbevegelsen typisk er frosset ut ( $T_{\text{vib}} \gg T_{\text{rom}}$ ):





## 2. hovedsetning [YF 20; LHL 16-17; HS 12] (III)

Da er vi tilbake i "termodynamikkens verden", og vi skal se nærmere på hva slags prosesser som er mulige og umulige i vår "makroskopiske hverdag".

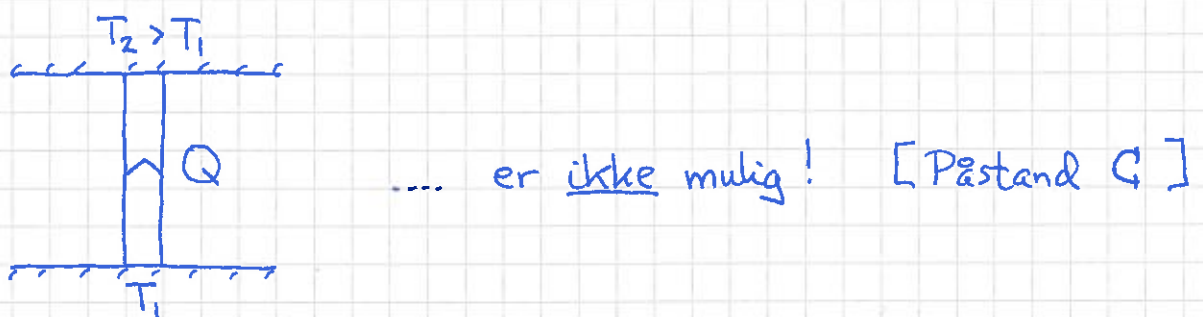
2. hovedsetning er en empirisk lov (dvs en "erfaringssak") som kan formuleres på ulike måter.

Kelvins formulering av 2. lov:



Dvs: Prosesser der eneste resultat er at varme  $Q$  avgis fra et varmereservoar og omsettes i sin helhet i arbeid  $W$ , er ikke mulig.

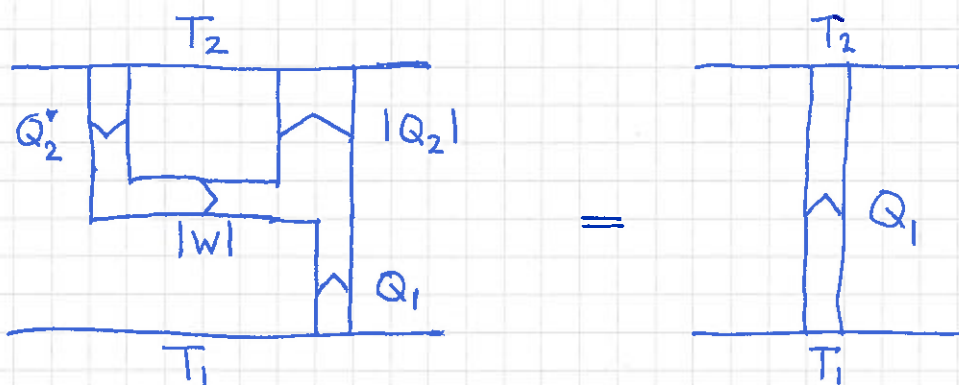
Clausius' formulering av 2. lov:



Dvs: Prosesser der eneste resultat er at varme  $Q$  overføres fra et varmereservoar med temp.  $T_1$  til et varmeres. med temp.  $T_2 > T_1$ , er ikke mulig.

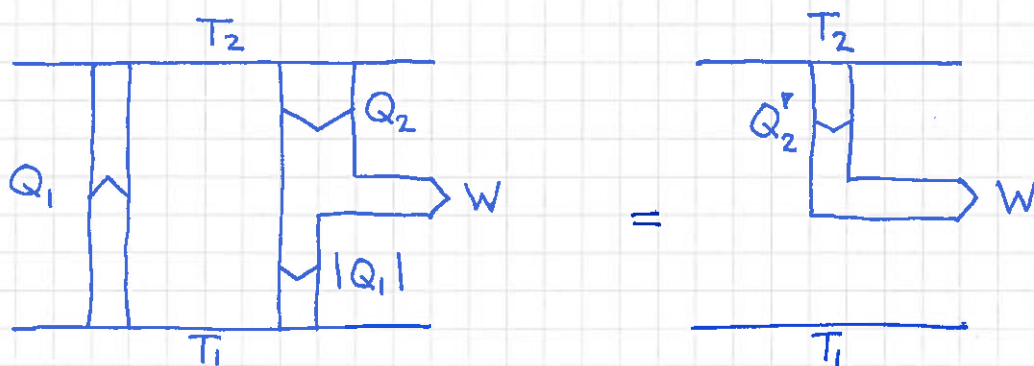
Det er lett å vise at  $K \Leftrightarrow C$  :

(1/2)



$\bar{K}$  + Kjøleskap (mulig!) =  $\bar{C}$  (Clausius tar feil)  
 (Kelvin tar feil)

Dvs:  $\bar{K} \Rightarrow \bar{C}$  ; hvis Kelvin tar feil, tar også Clausius feil



$\bar{C}$  + varmekraftmaskin (mulig!) =  $\bar{K}$

Dvs:  $\bar{C} \Rightarrow \bar{K}$  ; hvis Clausius tar feil, tar også Kelvin feil

Alt i alt :  $\bar{K} \Leftrightarrow \bar{C}$

Men hvis "ikke K" er ekvivalent med "ikke C",  
 må også K være ekvivalent med C :

$$K \Leftrightarrow C$$

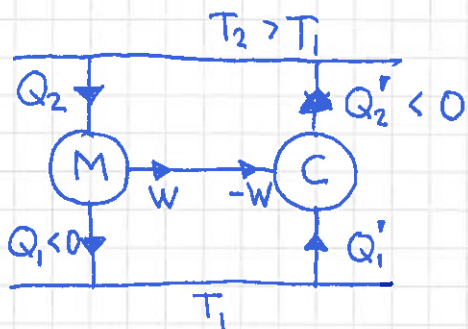
# Carnots teorem [YF 20.6; LHL 16.2; HS 12.2]

(113)

Carnotprosessen virkningsgrad,  $\eta_c = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ , er optimal

(som vi tidligere bare har slått fast)

Bewis:



Her er:

- C = en reversibel Carnot-maskin med ideell gass som "arbeidssubstans"; da er  $\eta_c = |W| / |Q_2'| = |Q_2' + Q_1'| / |Q_2'| = 1 - \frac{T_1}{T_2}$  = virkningsgrad når maskinen brukes som varmekraftmaskin (\*)
- M = en vilkårlig Carnot-maskin, dvs ikke nødv.is reversibel, og ikke nødv.is med ideell gass som arbeidssubstans

(\*) I figuren brukes C som kjøleskap/varmepumpe, men siden den er reversibel, kan vi snu pilene, og da har vi en varmekraftmaskin med virkningsgrad  $\eta_c = |W| / |Q_2'| = \dots = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ .

Totalt gjør M+C ikke arbeid på omgivelsene ( $W - W = 0$ ), dvs vi har kun overføring av varme mellom de to varmereservoarene.

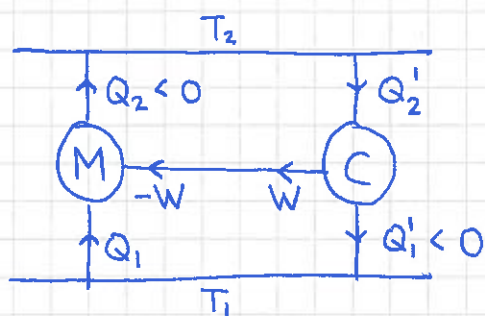
2. hovedsetning sier da at netto varme må overføres fra høytemp.- til lavtemp.reservoaret, dvs  $\Delta Q = Q_2 + Q_2' = |Q_2| - |Q_2'| \geq 0$ .

$$\Rightarrow |Q_2| \geq |Q_2'| \Rightarrow |W| / |Q_2| \leq |W| / |Q_2'| \Rightarrow \eta_M \leq \eta_c,$$

som vi skulle vise.



Anta nå at M også er reversibel, men fremdeles med en vilkårlig arbeidssubstans. Da kan både C og M reverseres:



2. hovedsetning krever nå at  $|Q_2'| \gg |Q_2|$ , dvs  $|W|/|Q_2'| \leq |W|/|Q_2|$ , dvs  $\eta_c \leq \eta_M$ .

Konklusjon:  $\eta_M = \eta_c$  hvis M er reversibel!

⇒

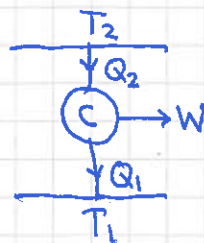
Alle reversible Carnotmaskiner, uansett hva slags arbeidssubstans de benytter, har den maksimalt virkningsgraden  $\eta = \eta_c = 1 - T_1/T_2$ .

[I parentes bemerket:

Dette gir en alternativ definisjon av størrelsen temperatur, den såkalte "termodynamiske def. av temp.":

$$\frac{T_1}{T_2} = 1 - \eta_c = \left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| \text{ for en vilkårlig reversibel}$$

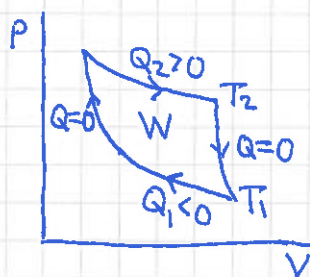
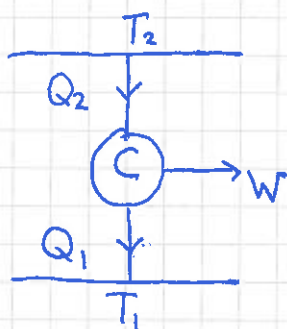
Carnot - varmekraftmaskin



]

# Clausius' ulikhet [LHL 17.1 ; HS 12.5]

Vi ser igjen på en reversibel Carnotprosess:



$$\eta_c = W/Q_2 = (Q_2 + Q_1)/Q_2 = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Omskiving gir at

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \text{for en reversibel Carnotprosess}$$

For reelle maskiner som opererer syklisk mellom to varmereservoarer ved  $T_1$  og  $T_2 > T_1$ :

$$\eta < \eta_c \Rightarrow 1 + \frac{Q_1}{Q_2} < 1 - \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

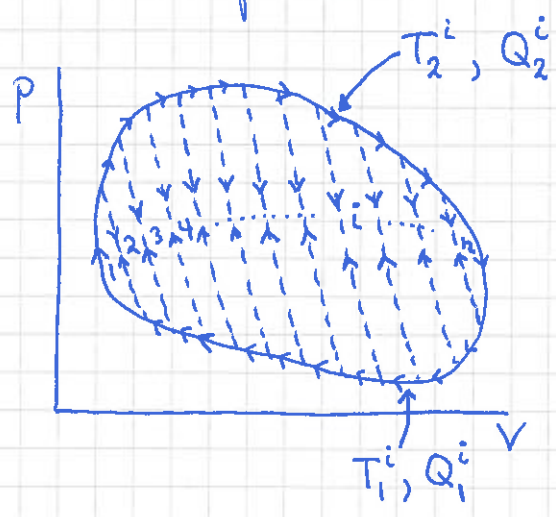
Så uansett, dvs for alle slike prosesser:

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0}$$

Clausius' ulikhet

Vi ser med andre ord at størrelsen "tilført, evt. avgitt, varme dividert med temperaturen som varmen tilføres eller avgis ved" dukker opp som en "interessant størrelse". En størrelse med samme enhet som en varmekapasitet, men dog ikke helt det samme som en varmekapasitet, som jo er "tilført varme dividert med endringen i systemets temperatur".

Vi kan generalisere Clausius' ulikhet til å gjelde for en wilkårlig kretsprosess ved å oppfatte den wilkårlige kretsprosessen som en sum av mange "små" Carnotprosesser:



Her er vår "wilkårlige" kretsprosess den ytre heltrukne kurven. Når vi nå har tegnet den som heltrukken, har vi strengt tatt allerede sagt at den er reversibel, men la oss også inkludere irreversible kretsprosesser i diskusjonen!

Alle stiplede prosesser i figuren representerer nå adiabatiske prosesser ( $Q=0$ ). Da er prosess nr i en Carnotprosess (med tilnærmede isotermer øverst og nederst, med temp. hhv  $T_2^i$  og  $T_1^i$ , der systemet <sup>hver</sup> mottar varme  $Q_2^i$  og avgir varme  $Q_1^i$ ), og det er også alle de andre små prosessene (1, 2, ..., n).

For hver av disse kan vi nå bruke Clausius' ulikhet,

$$\frac{Q_1^i}{T_1^i} + \frac{Q_2^i}{T_2^i} \leq 0, \quad \text{som betyr at også}$$

$$\sum_{i=1}^n \left\{ \frac{Q_1^i}{T_1^i} + \frac{Q_2^i}{T_2^i} \right\} \leq 0$$

Etttersom alle indre (stiplede) adiabatler "kjøres" både opp og ned, blir nettoprosessen av alle n små-prosesser



Nettopp den ytre heltrukne prosessen som vi ønsker å si noe om. La vi  $n \rightarrow \infty$ , må vi erstatte  $\sum_{i=1}^n$  med  $\oint$ , dvs et integral, og der ringen på integraltegnet angir at vi integrerer rundt en lukket kurve (= den ytre heltrukne prosessen):

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Clausius' ulikhet for vilkårlige kretsprosesser

Hvis kretsprosessen er reversibel, vil likhetstegnet gjelde for alle små-prosessene,

$$\frac{Q_1^i}{T_1^i} + \frac{Q_2^i}{T_2^i} = 0,$$

som gir resultatet

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

For vilkårlig reversibel kretsprosess

Tilstandsfunksjonen entropi [YF 20.7; LHL 17.1; HS 12.3]

Fra før (s.78, 85) vet vi at dersom

$$\oint dS = 0 \quad \text{for størrelsen } S,$$

så er  $S$  en tilstandsfunksjon, dvs bestemt ved systemets termodyn. tilstand, og  $dS$  er et såkalt totalt differensial.

Her har vi nå vist at

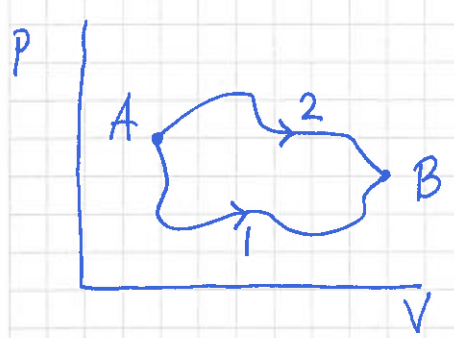
$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0,$$

slik at størrelsen  $dQ_{rev}/T \equiv dS$  er et totalt differensial av tilstandsfunksjonen

$$S = \text{systemets entropi}$$

Enhet:  $[S] = J/K$

Det at  $S$  er en tilstandsfunksjon, betyr at endringen i entropi,  $\Delta S = S_B - S_A$ , blir den samme for alle mulige reversible prosesser mellom tilstand A og tilstand B:

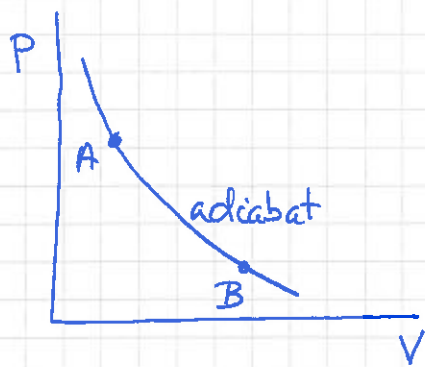


$$0 = \oint dS = \left(\int_A^B dS\right)_1 + \left(\int_B^A dS\right)_2 = \left(\int_A^B dS\right)_1 - \left(\int_A^B dS\right)_2$$

$$\Rightarrow \left(\int_A^B dS\right)_1 = \left(\int_A^B dS\right)_2 = S_B - S_A \text{ (ged)}$$

For en reversibel og adiabatisk prosess:

(119)



$$dQ = T dS = 0 \quad \text{langs hele veien}$$

$$\Rightarrow dS = 0 \quad \text{---||---}$$

$$\Rightarrow S_B = S_A$$

Kaller derfor adiabatiske prosesser for isentropiske prosesser.

[Dvs: termisk isolert  $\equiv$  varmeisoleret  $\equiv$  adiabatisk  $\equiv$  isentropisk]

Nå kan 1. hovedsetning (dvs energibevarelse) uttrykkes utelukkende med tilstandsvariable og -funksjoner:

$$dQ = T dS; \quad dW = p dV$$

[reversibel varmeutveksling]

[reversibelt " $p dV$ -arbeid"]

$\Rightarrow$

$$\boxed{T dS = dU + p dV}$$

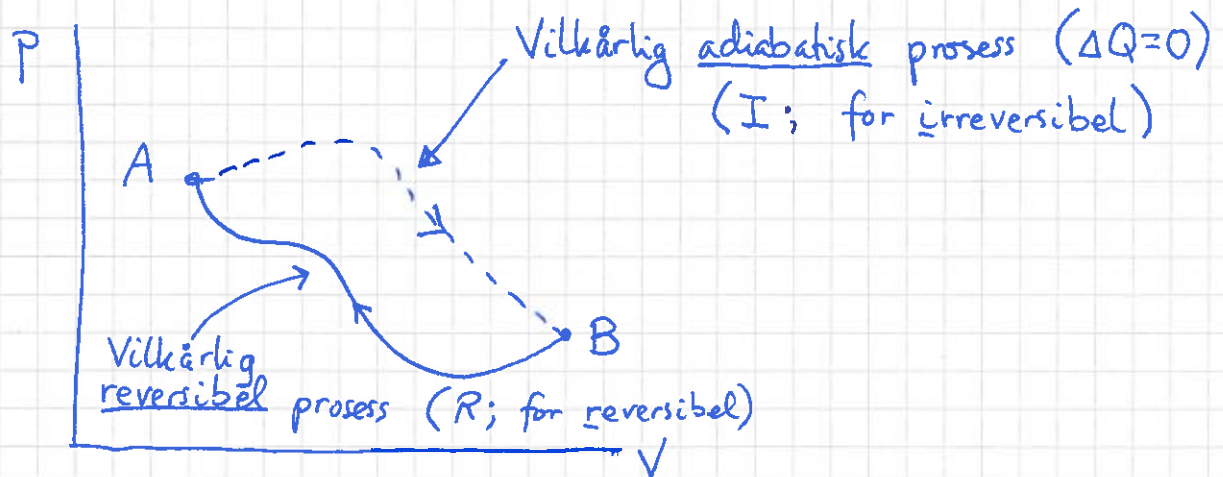
Den termodynamiske identitet



# Prinsippet om entropiens økning [YF 20.7; LHL 17.3; HS 12.5] (120)

$\Delta S \geq 0$  for alle prosesser i et termisk isolert system

Bewis:



$$\left\{ \int_A^B \frac{dQ}{T} \right\}_I = 0, \text{ ganske enkelt fordi prosessen er } \underline{\text{adiabatisk}} \text{ (men forøvrig vilkårlig)}$$

$$\left\{ \int_B^A \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \right\}_R = S_A - S_B, \text{ pr. def. for } \underline{\text{reversible}} \text{ prosesser}$$

$$\text{Clausius' ulikhet: } \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Dermed:  $S_B = S_A$  hvis I er reversibel og adiabatisk

$S_B > S_A$  — " — irreversibel — " —

$\Rightarrow \Delta S \geq 0$  for alle ("adiabatisk") varmeisolerende systemer (ged)

# Eksempler på beregning av entropi

(121)

## ① Faseovergang

Da er  $T = \text{konstant}$  og  $Q = L = \text{latent varme}$

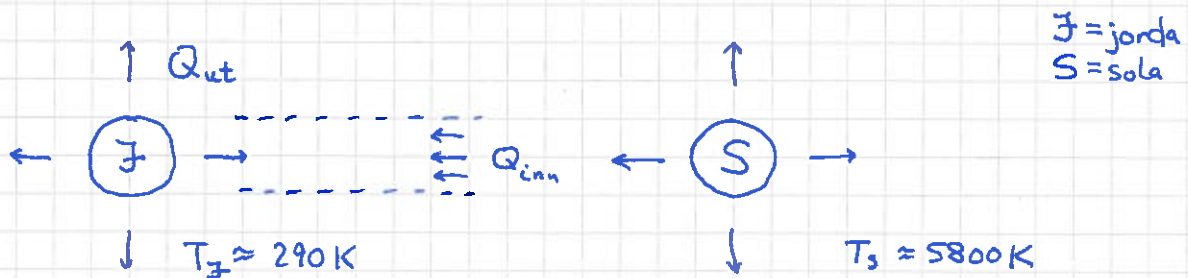
$\Rightarrow \Delta S = L/T > 0$  for  $f \rightarrow v$  (smelting) og  $v \rightarrow g$  (fordamping)

$\Delta S = -L/T < 0$  for  $v \rightarrow f$  (størkning) og  $g \rightarrow v$  (kondensasjon)

Dvs:  $S_g > S_v > S_f$  i tråd med at " $\Delta S > 0$  betyr mer uorden"

## ② Jorda

Dette er ikke et termisk lukket system, så alt er mulig!



Siden  $T_J \approx \text{konst.}$  må vi ha  $Q_{\text{ut}} \approx Q_{\text{inn}}$  (energibalanse)

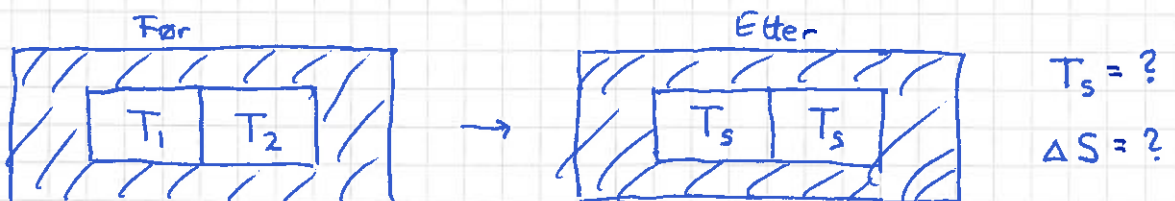
Men  $S_{\text{ut}} / S_{\text{inn}} = [Q_{\text{ut}} / T_J] / [Q_{\text{inn}} / T_S] \approx T_S / T_J \approx 20,$

så jorda eksporterer mye mer entropi enn den importerer.

Dvs, det er rom for at vi "roter" en del uten at jordas entropi stadig øker!

## ③ Temperaturutjevning

Ser på to like metallklosser i termisk kontakt med hverandre, men termisk isolert fra omgivelsene:



Løsning:

$$TdS = dU + p dV \Rightarrow dS = dU/T + p dV/T$$

Her er  $dV = 0$ , slik at  $dU = (\partial U/\partial T)_V dT = C_V dT$

$$\Rightarrow dS = C_V dT/T \Rightarrow S = C_V \ln T + B \quad (B = \text{konst.})$$

Det er vel klart at  $T_s = (T_1 + T_2)/2$ : Klossene er like, så  $C_V = |\Delta Q/\Delta T|$  er den samme for de to klossene. Avgitt varme fra den ene klossen må tilsvare absorbert varme i den andre, dvs  $|\Delta T|$  er også den samme for de to klossene.

Anta f.eks.  $T_1 > T_2$ ; da er  $T_s = T_1 - \Delta T$  og  $T_s = T_2 + \Delta T$ , dvs  $T_s = (T_1 + T_2)/2$ .

Da kan vi bestemme entropiendringen:

$$\text{Før: } S_1 = C_V \ln T_1 + B, \quad S_2 = C_V \ln T_2 + B$$

$$S_{\text{før}} = S_1 + S_2 = C_V \ln T_1 T_2 + 2B$$

$$\text{Etter: } S_{\text{etter}} = 2 \{ C_V \ln T_s + B \} = C_V \ln T_s^2 + 2B$$

$$\Rightarrow \Delta S = S_{\text{etter}} - S_{\text{før}} = C_V \ln [T_s^2 / T_1 T_2]$$

$$= \underline{\underline{C_V \ln [(T_1 + T_2)^2 / 4 T_1 T_2]}}$$

$$= C_V \ln [1 + (T_1 - T_2)^2 / 4 T_1 T_2]$$

der siste linje viser at  $\Delta S > 0$ : Dvs at en slik "uforskyrmet" temperaturutjevningsprosess er irreversibel.

Merk at vi har benyttet oss av at hele systemet er termisk isolert, slik at  $\Delta Q_1 = -\Delta Q_2$ , og vi kunne fastlegge  $T_s$ .

Videre er beregningen basert på reversibel termodynamikk (dvs  $TdS = dU + p dV$  osv.), som til slutt gir oss et resultat som vi kan bruke til å si noe om en irreversibel prosess!



#### ④ Generell $dS$

123

Dvs: Med bidrag både fra temperaturendring  $dT$  og volumendring  $dV$ .

Vi skal utlede at

$$dS = C_V dT/T + (\partial p/\partial T)_V dV$$

for en vilkårlig reversibel prosess, der  $S = S(T, V)$ .

[Husk: Vi kan alltid bruke tilstandsligningen til å uttrykke  $p$  som en funksjon av  $V$  og  $T$ , og dermed eliminere  $p$  i  $S(T, V, p)$ .]

Med  $U = U(T, V)$  og  $S = S(T, V)$  har vi, helt generelt,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

Dessuten, fra 1. lov:

$$dS = \frac{1}{T} (dU + p dV) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \frac{1}{T} p dV$$

Sammenligning av disse to uttrykkene for  $dS$  gir nå

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{og} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right]$$

"Trikset" består nå i å benytte seg av at

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V},$$

dvs uavhengig av derivasjonsrekkefølgen. Vi tar  $\frac{\partial}{\partial V}$  av

$\frac{\partial S}{\partial T}$  og  $\frac{\partial}{\partial T}$  av  $\frac{\partial S}{\partial V}$  og setter lik hverandre:

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right]$$

Her kan den 2. derivate av  $U$  strykes på begge sider, og vi har

(124)

$$0 = -\frac{1}{T^2} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

ders

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

som betyr at

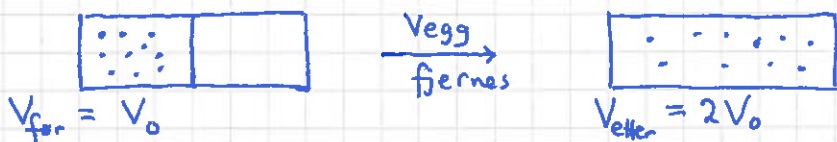
$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Fra forrige eksempel (og fra før!) er  $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$ , så  
alt i alt:

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

som vi skulle vise. For isoterm prosess ( $dT=0$ ) blir  
dette  $dS = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$ , og for isokor prosess  
( $dV=0$ , som i eks. ③)  $dS = C_V dT/T$ .

⑤ Isoterm utvidelse av ideell gass



Anta at systemet er termisk isolert fra omgivelsene. Da er  
 $\Delta Q=0$  og  $\Delta W=0$  (intet arbeid gjøres her!), og 1. lov gir  $\Delta U=0$ ,  
ders  $T = \text{konstant}$  for ideell gass ( $U = U(T)$ ).

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} (Nk_B T/V) = Nk_B/V \Rightarrow dS = Nk_B dV/V$$

$$\Rightarrow \Delta S = Nk_B \int_{V_{\text{for}}}^{V_{\text{etter}}} dV/V = \underline{\underline{Nk_B \ln \left( \frac{V_{\text{etter}}}{V_{\text{for}}} \right)}} \stackrel{\text{her}}{=} Nk_B \ln 2$$

## Mikroskopisk tolkning av entropi

(125)

[YF 20.8; LHL 17.11; HS 12.6]

Vi har sett hvordan statistisk mekanikk gir oss oppskriften på beregning av indre energi for et system med  $N$  partikler (s. 101-104).

Med andre ord, statistisk mekanikk representerer koblingen mellom den makroskopiske termodynamikken og den mikroskopiske partikkeldynamikken.

Her skal vi ikke utlede sammenhengen mellom mikro- og makrofysikk for andre termodynamiske størrelser, men basert på det vi har gjort (s. 101-104), er det vel allerede sannsynliggjort at man kan finne slike sammenhenger, også for størrelser som entropi osv.

Boltzmann viste hvordan entropien skulle uttrykkes med utgangspunkt i statistisk mekanikk:

$$S = k_B \ln W$$

Her er

$W$  = antall ulike mikroskopiske tilstander ("konfigurasjoner") som er forenlige ("konsistente") med en gitt makroskopisk tilstand, karakterisert ved f.eks. systemets indre energi.

[NB NB: Her er  $W$  ikke et arbeid !! Historien dikterer nærmest å bruke symbolet  $W$ , til tross for potensiell forvirring!]



Eks: Isoterm utvidelse av ideell gass

(126)



(dvs: som eks. ⑤ på s. 124)

Her er volumet strengt tatt en kontinuerlig størrelse, men vi kan tenke oss at vi deler inn  $V_0$  i et stort antall delvolum  $\Delta$ ,  $V_0 = M \cdot \Delta$ , slik at  $M$  representerer antall mulige posisjoner for hver partikkel.

Med  $N$  partikler, og ideell gass, dvs uavhengige partikler, gir dette i alt  $M^N$  ulike "mikro-konfigurasjoner", dvs  $W_{\text{før}} = M^N$ . Med Boltzmanns resultat har vi nå:

$$S_{\text{før}} = k_B \ln W_{\text{før}} = k_B \ln M^N = Nk_B \ln M = Nk_B \ln \frac{V_0}{\Delta}$$

$$S_{\text{etter}} = k_B \ln W_{\text{etter}} = k_B \ln (2M)^N = Nk_B \ln 2M = Nk_B \ln \frac{2V_0}{\Delta}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta S &= S_{\text{etter}} - S_{\text{før}} = Nk_B \ln \frac{2V_0}{\Delta} - Nk_B \ln \frac{V_0}{\Delta} \\ &= Nk_B \ln \frac{2V_0 \cdot \Delta}{V_0 \cdot \Delta} = \underline{\underline{Nk_B \ln 2}} \end{aligned}$$

Dvs: Presis det samme som vi fant med termodynamikk i eks. ⑤ s.124 !!

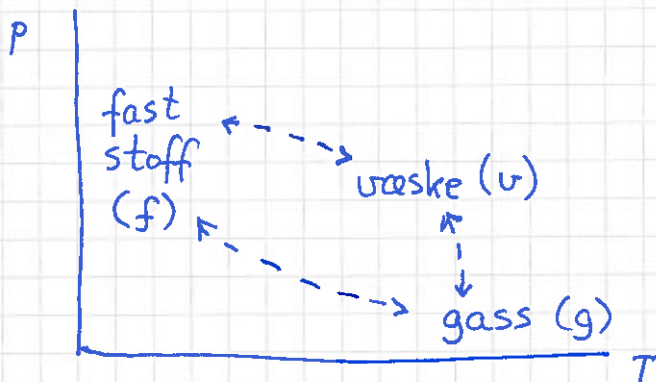
Med Boltzmanns  $S = k_B \ln W$  er utsagnet "økt entropi betyr økt uorden" mer presist formulert.

Vi forstår nå at "naturlige prosesser" i naturen går i en bestemt retning, ut fra et rent statistisk argument, en retning som tilsvarer at entropien  $S$  øker.

$\Rightarrow$  1. og 2. lov kort oppsummert: Energien er bevart. Entropien øker.

# Faseoverganger [YF 17.6, 18.6; LHL 17.10; HS 10+12] (127)

Basert på "almenkunnskap":



Men: Hvordan fastlegge koeksistenslinjene, dvs der to ulike faser er i likevekt, dvs der faseoverganger finner sted?

Clapeyrons ligning for koeksistenslinjene:

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \cdot \Delta V}}$$

$L$  = latent varme,  $T$  = temp.,  $\Delta V$  = volumendring

[Generelt er  $L = L(T)$  og  $\Delta V = \Delta V(T)$ ]

Beris:

$$G \stackrel{\text{def}}{=} U + pV - TS = \text{Gibbs' fri energi}$$

$$\Rightarrow dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT$$

$$= V dp - S dT \quad (\text{siden } T dS = dU + p dV)$$

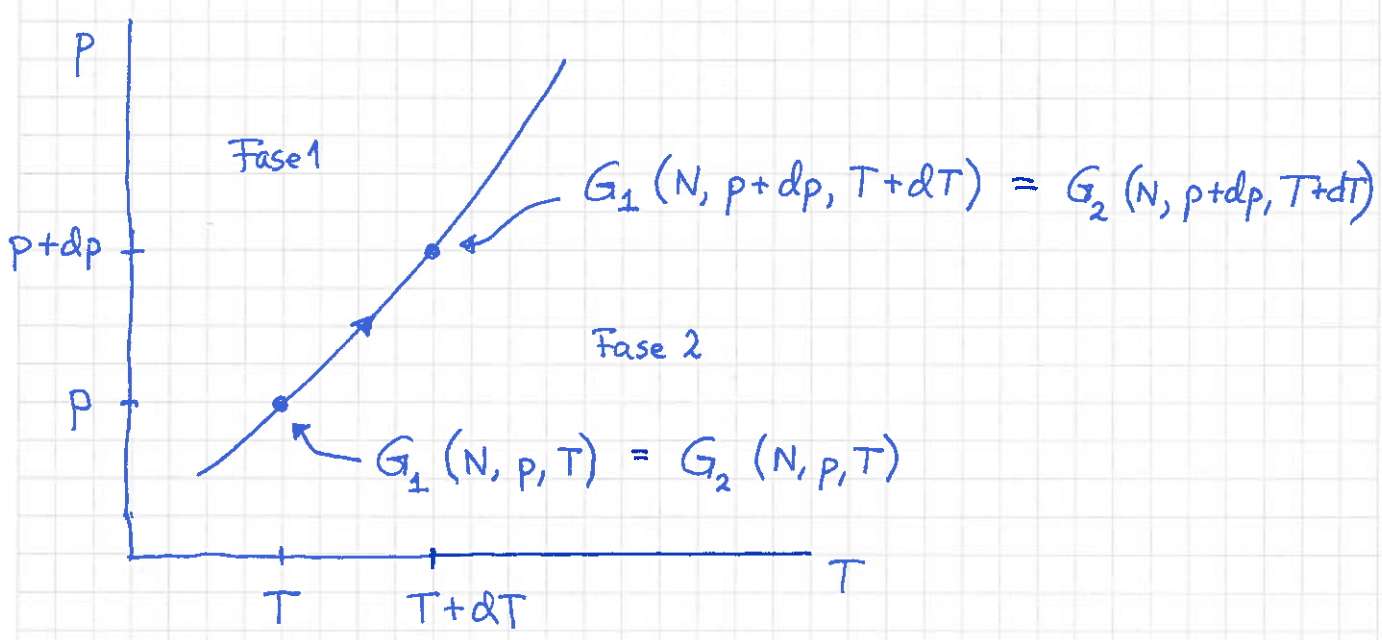
Koeksistens  $\hat{=}$  fase 1 og 2 i likevekt ved gitt  $p$  og  $T$ .

$\Rightarrow dp=0$  og  $dT=0$  når  $N_1 \rightarrow N_1 + dN_1$  og  $N_2 \rightarrow N_2 + dN_2 = N_2 - dN_1$

$\Rightarrow \boxed{dG = 0}$  \_\_\_\_\_ || \_\_\_\_\_

↑ Koeksistenskriterium for 2 faser ved gitt  $p$  og  $T$

Dette må gjelde for hele koeksistenslinjen:



Dvs: Endringen i  $G$  er like stor for  $N$  molekyler i fase 1 som i fase 2, for gitt  $dp$  og  $dT$  langs koeksistenslinjen

$\Rightarrow dG_1 = dG_2$

$\Rightarrow V_1 dp - S_1 dT = V_2 dp - S_2 dT$

$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta Q_{1 \rightarrow 2} / T}{\Delta V} = \frac{L/T}{\Delta V}$

} langs koeksistenslinjen

ged

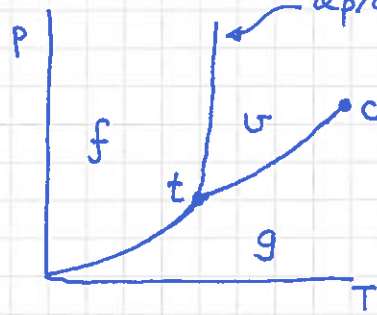


$v \rightarrow g : L_f > 0, \Delta V > 0 \Rightarrow dp/dT > 0$

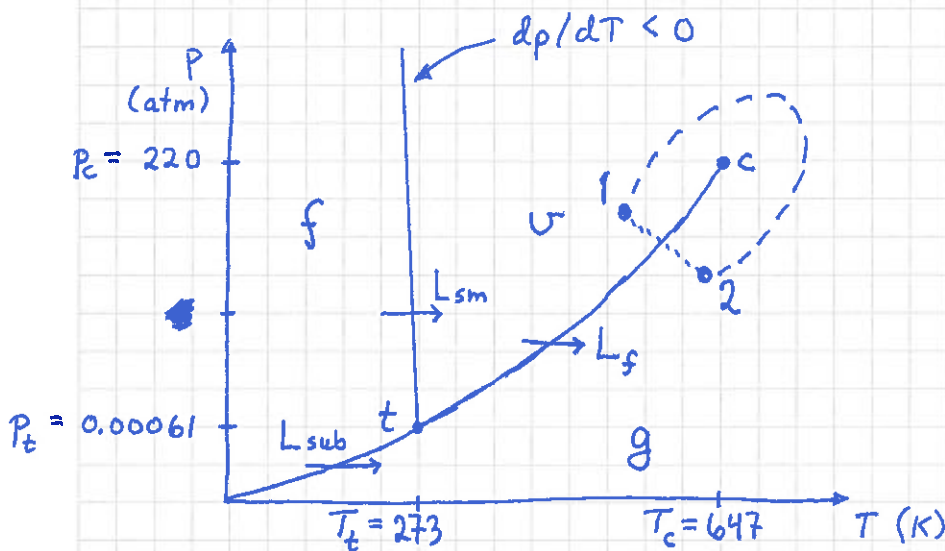
$f \rightarrow g : L_{sub} > 0, \Delta V > 0 \Rightarrow dp/dT > 0$

$f \rightarrow v : L_{sm} > 0, \Delta V$  liten, som regel  $\Delta V > 0$ , men  $\Delta V < 0$  for smelting av is

Som regel:  $dp/dT > 0$  (og bratt)



H<sub>2</sub>O:



t = trippelpunktet: koeksistens mellom f, v og g

Nær t:  $L_{sm} \approx 80 \text{ cal/g}, L_f \approx 598 \text{ cal/g}, L_{sub} = L_{sm} + L_f \approx 678 \text{ cal/g}$

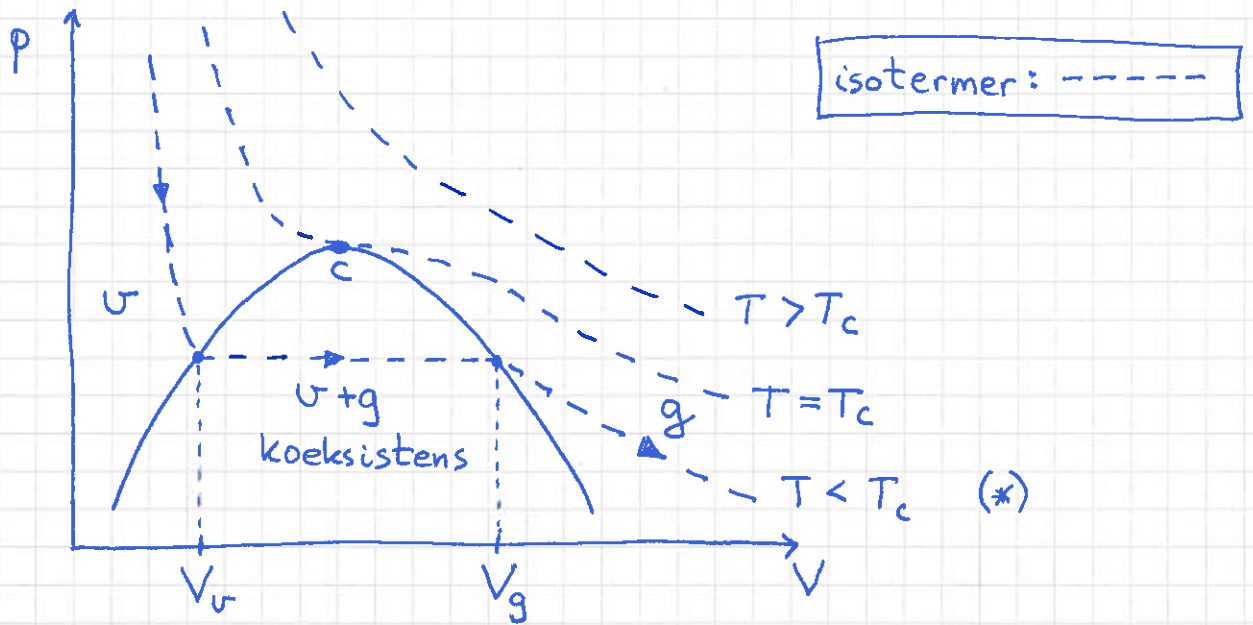
c = kritisk punkt: ingen faseovergang  $v \leftrightarrow g$  for  $p > p_c$  og  $T > T_c$ , ~~men~~ ingen ende på  $f \leftrightarrow v$  koeks.linjen.

Forklaring: g og v er isotrope faser, dvs kan endre v til g (og omvendt) "kontinuerlig" (1----2) eller via faseovergang (1.....2).

Fast stoff har krystallstruktur/symmetri  $\Rightarrow$  alltid faseovergang  $f \leftrightarrow v$  og  $f \leftrightarrow g$

# Faselikevekt $l \leftrightarrow g$ i $pV$ -planet

Anta  $p > p_t$ ,  $T > T_t$  (slik at væske er mulig!)



Langs isoterm (\*) med  $T < T_c$ :

$V \leq V_l$ : kun væske, inntil fordamping starter

$V_l < V < V_g$ : delvis væske, delvis gass,  $p = \text{konst.}$

$V \geq V_g$ : kun gass; videre volumøkning og trykkreduksjon

Kritisk isoterm,  $T = T_c$ , går gjennom kritisk punkt, som er et vendepunkt:

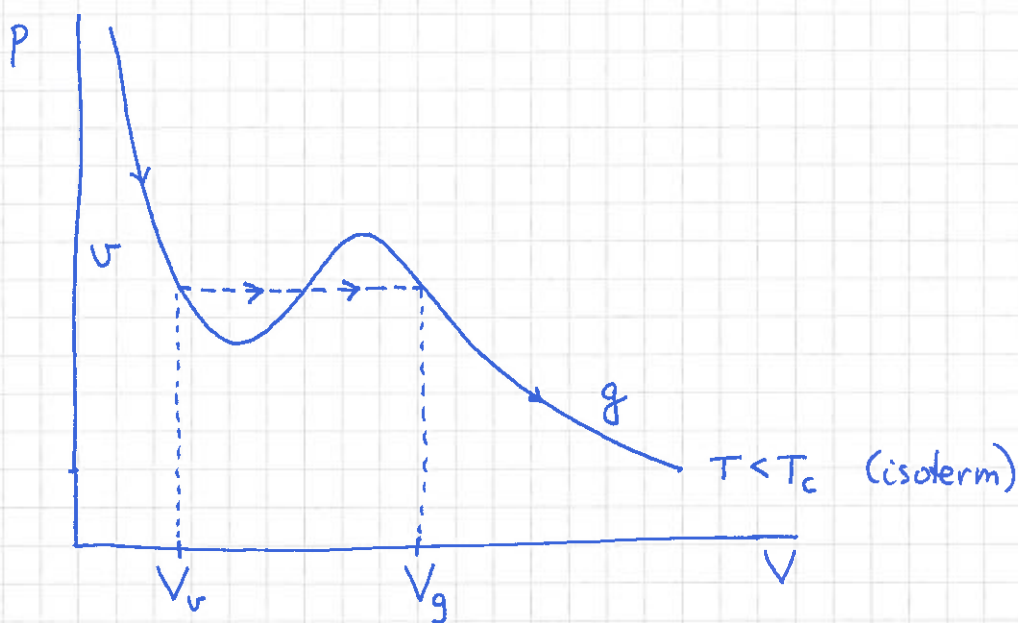
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_c = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_c = 0$$

[Spm: Hvordan ser de tre isotermene ovenfor ut i  $(p, T)$ -diagrammet på s. 129?]

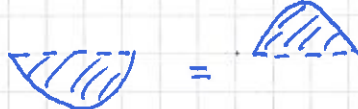
Faselikevekt  $u \leftrightarrow g$  kan (tilnærmet/kvalitativt) (131)  
beskrives med van der Waals tilstandsligning (s.69,70):

$$\text{For 1 mol: } \left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$$

der  $a, b$  er stoffspesifikke empiriske konstanter



- $\partial p / \partial V > 0$  er ufysikalsk, så vi må gå (f.eks.) horisontalt forbi dette området

- Maxwell: "Like arealer!" 

- Kritisk punkt:  $\partial p / \partial V = 0$  og  $\partial^2 p / \partial V^2 = 0$

$$\Rightarrow V_c = 3b, T_c = 8a/27Rb, p_c = a/27b^2$$

[som du kan sjekke selv; 3 ligninger og 3 uljente!]



## Eks: Luftfuktighet

(132)

Fuktig luft:  $p = p_{N_2} + p_{O_2} + p_{CO_2} + \dots + \underline{p_{H_2O}}$

Luft mettet med vanndamp:

$$p_{H_2O} = p_d = \underline{\text{damptrykket}} \text{ p\aa } v \leftrightarrow g \text{ koeks.linjen}$$
$$= \underline{\text{max}} \text{ partialstrykk av } H_2O \text{ i luft ved gitt } T$$

Hvis  $p_{H_2O} > p_d(T)$ : Ikke likevekt  $\Rightarrow$  Kondensasjon

Hvis  $p_{H_2O} < p_d(T)$ : Relativ luftfuktighet

$$\phi = \frac{p_{H_2O}}{p_d(T)} \cdot 100\% \quad (< 100\%)$$

Clapeyrons ligning gir  $p_d(T)$ :

$$\frac{dp_d}{dT} = \frac{L}{T \Delta V} ; \quad L = L_f \text{ ert } L_{sub} \quad (\text{fordamping ert. sublimasjon})$$
$$\Delta V = \Delta V_f \text{ ert } \Delta V_{sub} \quad (\text{---"---})$$

Antar:  $l = L/n =$  molar latent varme uavh. av T

$$\Delta V = V_g - V \approx V_g \approx nRT/p_d \quad (\text{ideell gass; } V = V_f \text{ eller } V_v)$$

Dermed:

$$\frac{dp_d}{dT} = \frac{L \cdot p_d}{nRT^2} = \frac{l p_d}{RT^2}$$

$$\Rightarrow \int_{p_d(T_0)}^{p_d(T)} \frac{dp_d}{p_d} = \frac{l}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} ; \text{ med } T_0, p_d(T_0) \text{ et valgt referansepunkt p\aa koeks.linjen}$$

$$\Rightarrow \ln \left[ \frac{P_d(T)}{P_d(T_0)} \right] = -\frac{l}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

(133)

$$\Rightarrow \boxed{P_d(T) = P_d(T_0) \exp \left[ \frac{l}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]}$$
 Damptrykkkurven

Vi kan f.eks. bruke trippelpunktet som referanse:

$$T_0 = T_t = 273.16 \text{ K}, \quad P_d(T_0) = 612 \text{ Pa}$$

$\text{H}_2\text{O}$  har molar masse 18 g/mol, slik at

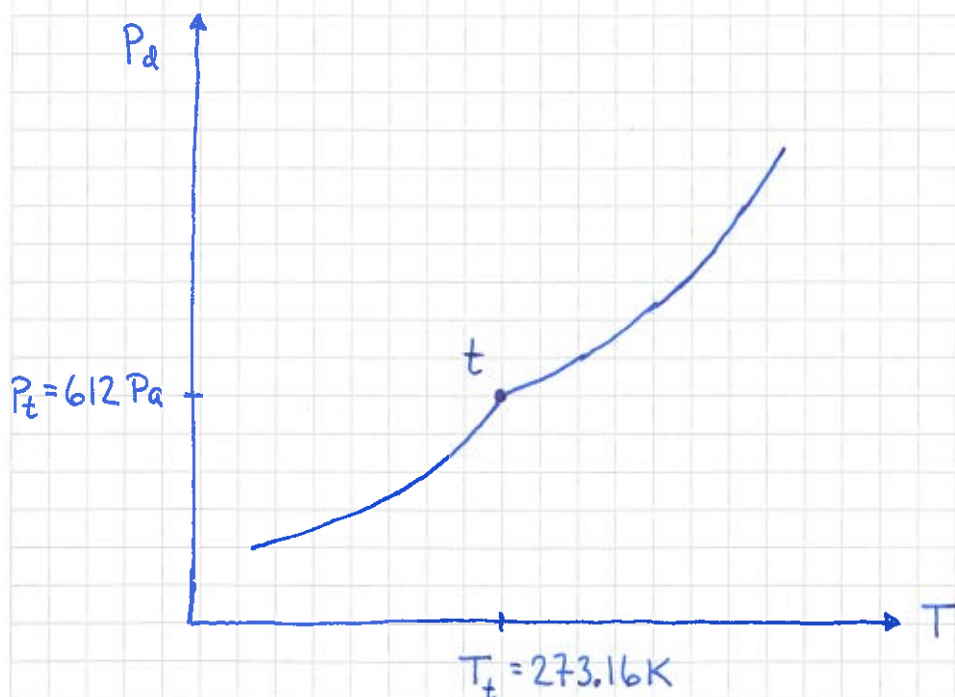
$$l_f = 598 \frac{\text{cal}}{\text{g}} = \frac{598}{1000} \frac{\text{kcal}}{\text{g}} \cdot 4.184 \frac{\text{kJ}}{\text{kcal}} \cdot 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx 45 \text{ kJ/mol}$$

$$l_{\text{sub}} = 678 \frac{\text{cal}}{\text{g}} = \frac{678}{1000} \frac{\text{kcal}}{\text{g}} \cdot \text{---} \text{---} \text{---} \approx 51 \text{ kJ/mol}$$

Dermed, med  $T$  målt i kelvin:

$$P_d(T > T_t) = 612 \text{ Pa} \cdot \exp \left\{ 19.8 - \frac{5413}{T} \right\}$$

$$P_d(T < T_t) = 612 \text{ Pa} \cdot \exp \left\{ 22.5 - \frac{6134}{T} \right\}$$



Eks: Kaldtvannsrør

134

$T_K \approx 10^\circ\text{C}$ , i rom med  $T_{\text{luft}} \approx 20^\circ\text{C}$

og høy luftfuktighet,  $\phi \approx 100\%$  :

Da er  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  i rommet større enn  $p_d$  ved rørets overflate  $\Rightarrow$  Kondens på kaldtvannsrøret.

(Men ikke på varmtvannsrøret, med overflate-temp. ca  $50^\circ\text{C}$ , slik at  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  i rommet er mindre enn  $p_d$  ved det varme rørets overflate.)

Eks: Vinterluft

Hvis  $T_{\text{ute}} \approx -10^\circ\text{C}$  og  $\phi_{\text{ute}} \approx 100\%$ , hva blir

$\phi_{\text{inne}}$  hvis utelufta kommer inn og varmes opp til  $T_{\text{inne}} \approx 20^\circ\text{C}$ ?

Løsning:

$$\begin{aligned}\phi_{\text{inne}} &= \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_d(293\text{K})} \cdot 100\% = \frac{p_d(263\text{K})}{p_d(293\text{K})} \cdot 100\% \\ &= \frac{\exp\left\{22.5 - \frac{6134}{263}\right\}}{\exp\left\{19.8 - \frac{5413}{293}\right\}} \cdot 100\% \approx 12\%\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \phi_{\text{inne}} \ll \phi_{\text{komfort}} \approx 50\%$$

$\Rightarrow$  Kok egg, pust, trim ..... for å holde  $\phi_{\text{inne}}$  høy nok gjennom vinteren!



# Varmetransport [YF 17; LHL 18; HS 13]

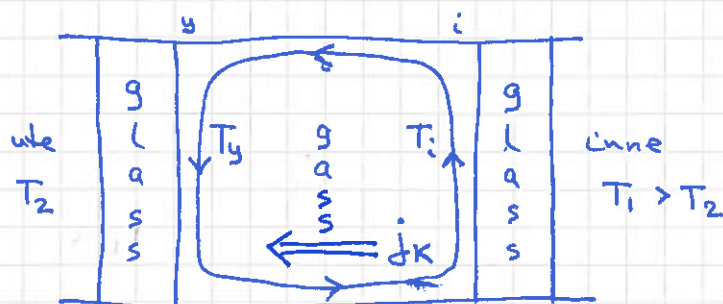
135

Ser på 3 ulike mekanismer:

- Konveksjon
- Varmeledning
- Stråling

## Konveksjon [YF 17.7; LHL 18.2; HS 13.2]

Veldig kortfattet og kvalitativt, med dobbeltvindu som eksempel:



$T_i > T_y \Rightarrow$  gassen varmes opp ved  $i$ , utvider seg og stiger; avkjøles ved  $y$ , trekker seg sammen og faller ned

$\Rightarrow$  • Nettoeffekt: Strømning (se fig) og dermed varmeoverføring fra  $i$  til  $y$

- Vanskelig å regne på

- Grovt sett:  $j_k \sim \Delta T$ ;  $\Delta T = T_i - T_y$

med  $j_k$  = overført varme pr flåteenhet og pr tidsenhet  
( $K$  for konveksjon)

- $j_k$  vil avhenge av tykkelsen på laget mellom glassene

Fenomenologisk / Eksperimentelt finner man at overført varme typisk er proporsjonal med temperatordifferansen pr lengdeenhet, dvs. prop. med gradienten til  $T$ :

$$\vec{j} = -\kappa \nabla T \quad \text{Fouriers lov}$$

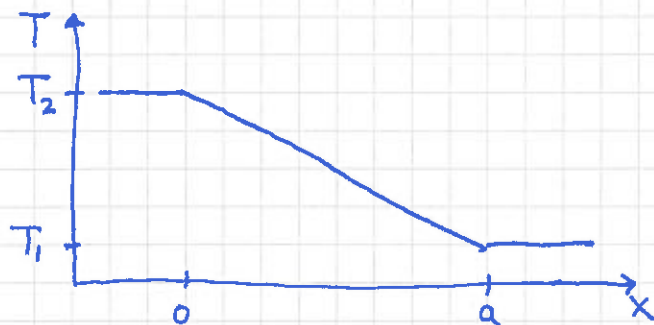
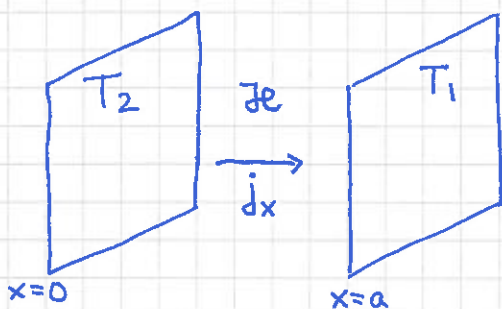
der  $\vec{j}$  = overført varme pr flate- og tidsenhet  
(= varmestrømteitet);  $[j] = \frac{J}{m^2 \cdot s} = W/m^2$

$\kappa$  = varmeledningsevnen (evt. varmeledningskoeffisienten)  
til stoffet som varmen transporteres gjennom  
 $[\kappa] = W/m \cdot K$

Vi ser her kun på varmeledning i en bestemt retning, dvs. endimensjonal varmeledning.

Først tidsuavhengig (evt. stasjonær) varmeledning:

■ To store parallelle plan i innbyrdes avstand  $a$ , med fast temp. hvor  $T_2$  og  $T_1 < T_2$ :



Fouriers lov, med  $T = T(x)$ :

$$j_x = -\kappa \frac{dT}{dx}$$

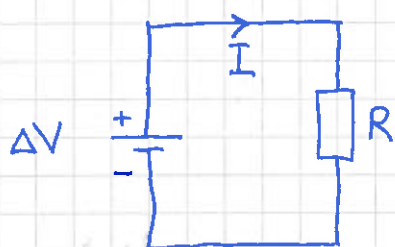
Stasjonær tilstand  $\Rightarrow$   $j_x$  uavhengig av  $x$  (og av  $t$ , selvsagt!)

Hvis  $j_x$  varierte med  $x$ , ville strøm inn og strøm ut ved en gitt  $x$  være forskjellig, og dermed ville tilstanden ikke være stasjonær.

$$dT = - \frac{j_x}{\kappa} dx \Rightarrow \int_{T_2}^{T_1} dT = - \frac{j_x}{\kappa} \int_0^a dx \Rightarrow T_1 - T_2 = - \frac{j_x a}{\kappa}$$

$$\Rightarrow j_x = \frac{\kappa}{a} (T_2 - T_1) = \frac{\kappa}{a} \cdot \Delta T$$

Drs presis som Ohms lov!



$\Delta V$  = spenning (f.eks. med et batteri)

$I$  = elektrisk strøm

$R$  = resistans (motstand)

$$\text{Ohms lov: } \Delta V = R \cdot I \Rightarrow I = \frac{1}{R} \cdot \Delta V$$

Så analogien mellom varmeledningen og Ohms lov blir:

$$j_x \leftrightarrow I ; \quad \Delta T \leftrightarrow \Delta V ; \quad \frac{\kappa}{a} \leftrightarrow R$$

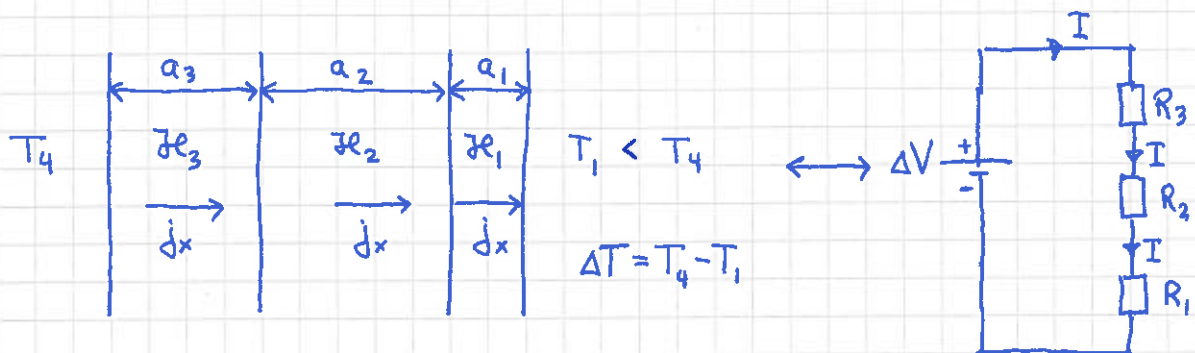
Det er nemlig at  $\kappa$  og  $R$  er "inverst analoge størrelser", siden  $\kappa$  er varmeledningsevne mens  $R$  representerer motstand mot transport (av elektrisk ~~lading~~ ladning). Skriver vi Ohms lov på formen

$I = G \cdot \Delta V$  med  $G = \frac{1}{R} =$  konduktansen, så blir analogien enda tydeligere,  $\kappa/a \leftrightarrow G$ .

[Her leses  $\leftrightarrow$  som "tilsvare" eller "er analog med".]



Varmeledning gjennom flere lag, generelt med ulike tykkelser  $a_i$  og ulike varmeledningsevner  $\lambda_i$ , blir nå helt analogt med en seriekobling av resistanser  $R_i$ :



Stasjonær varmeledning  $\Rightarrow$  samme  $j_x$  overalt.

Kjenner vi da til at total resistans for en seriekobling av tre resistanser er  $R = R_1 + R_2 + R_3$  (slik at  $\Delta V = (R_1 + R_2 + R_3) \cdot I$ ), kan vi uten videre skrive ned at

$$\Delta T = j_x \cdot \left( \frac{a_1}{\lambda_1} + \frac{a_2}{\lambda_2} + \frac{a_3}{\lambda_3} \right)$$

Som gir

$$j_x = \frac{T_4 - T_1}{\frac{a_1}{\lambda_1} + \frac{a_2}{\lambda_2} + \frac{a_3}{\lambda_3}}$$

Alternativt kan vi selvsagt løse dette uten å ha hørt om Ohms lov:

$$j_x = \frac{\lambda_3}{a_3} (T_4 - T_3) = \frac{\lambda_2}{a_2} (T_3 - T_2) = \frac{\lambda_1}{a_1} (T_2 - T_1)$$

der

$$T_3 = \text{temp. i grenseflaten mellom } 3 \text{ og } 2$$

$$T_2 = \text{temp. i grenseflaten mellom } 2 \text{ og } 1$$

$$\Rightarrow \frac{a_3}{\lambda_3} j_x = T_4 - T_3 ; \quad \frac{a_2}{\lambda_2} j_x = T_3 - T_2 ; \quad \frac{a_1}{\lambda_1} j_x = T_2 - T_1$$

hvoretter addisjon av disse 3 ligningene gir

$$j_x \left( \frac{a_3}{\lambda_3} + \frac{a_2}{\lambda_2} + \frac{a_1}{\lambda_1} \right) = T_4 - T_1, \text{ som ovenfor!}$$

Det er verdt å merke seg at siden  $\Delta T_i \sim 1/\lambda_i$ , får vi størst temperaturgradient ( $\Delta T_i/a_i$ ) i det laget som har minst varmeledningsevne  $\lambda_i$ , dvs det som "isolerer best"!

Tallempele: Vegg med 3 cm ytter- og innerpanel i gran, med 20 cm "glava" (glassvatt) mellom;  $\lambda_{gran} = 0.12 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ,  $\lambda_{glava} = 0.035 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ .

a) Med  $T_4 = 20^\circ\text{C}$  og  $T_1 = -10^\circ\text{C}$ , hva blir  $j_x$ ?

b) Hva blir  $T(x)$ ?

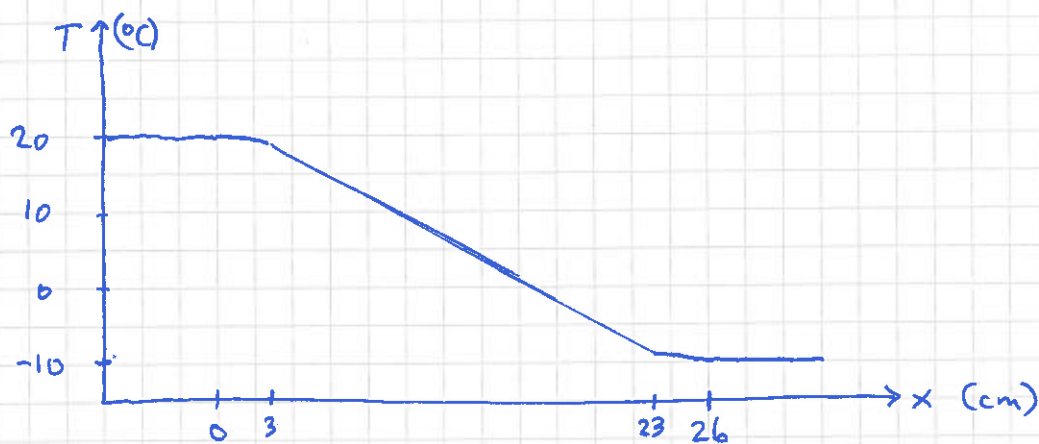
$$\begin{aligned} \text{a) } j_x &= 30 \text{ K} \cdot \left\{ 2 \cdot 0.03 \text{ m} / 0.12 \text{ W/m}\cdot\text{K} + 0.20 \text{ m} / 0.035 \text{ W/m}\cdot\text{K} \right\}^{-1} \\ &= 30 \text{ K} \cdot \left\{ 0.5 \text{ m}^2 \cdot \text{K/W} + 5.71 \text{ m}^2 \cdot \text{K/W} \right\}^{-1} \\ &= 30 \cdot 0.16 \text{ W/m}^2 = \underline{\underline{4.8 \text{ W/m}^2}} \end{aligned}$$

$$\text{b) } T_4 - T_3 = j_x \cdot a_{gran} / \lambda_{gran} = 4.8 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \cdot \frac{0.03 \text{ m}}{0.12 \text{ W/m}\cdot\text{K}} = 1.2 \text{ K}$$

$$\Rightarrow T_2 - T_1 = T_4 - T_3 = 1.2 \text{ K}$$

$$\Rightarrow T_3 - T_2 = 30 \text{ K} - 2.4 \text{ K} = 27.6 \text{ K}$$

$$\text{Dvs } T_3 = 18.8^\circ\text{C}, T_2 = -8.8^\circ\text{C}$$



Dvs praktisk tatt hele  $\Delta T$  over glavelaget!

Men: Panel + papp nødvendig for å hindre at det blåser rett gjennom, selvsagt.

# Varmeledning ligningen [LHL 18.5 ; HS 13.1]

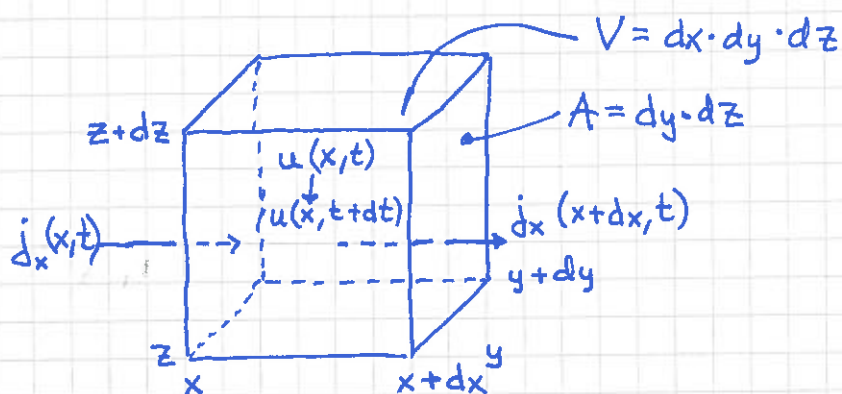
140

Vi skal  vise  at med energi bevarelse samt Fouriers lov ( $j \sim \nabla T$ ) får vi følgende generelle diff.-ligning for  $T(\vec{r}, t)$ :

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \nabla^2 T}$$
 som er varmeledning ligningen

(med  $D_T = \kappa / \rho c$ ;  $\rho =$  masse pr volumenet,  
 $c =$  varmekapasitet pr masseenhet)

Vi tar for oss et lite men fast volum av et stoff:



Her er:

$u =$  (indre) energi pr volumenet

( $\Rightarrow U = u \cdot V =$  energi i volumet  $V = A \cdot dx$ )

$j_x =$  varmestrømtetthetens  $x$ -komponent ( $\vec{j} = j_x \hat{x} + j_y \hat{y} + j_z \hat{z}$ )

Det må nå forholde seg slik at dersom det er en netto tilstrømning av energi (varme), dvs dersom  $j_x(x, t) \neq j_x(x + dx, t)$ , så må det resultere i at energien  $U$ , og dermed  $u = U/V$  (fast volum  $V$ !), endrer seg, dvs  $u(x, t) \neq u(x, t + dt)$ .

[Her ser vi først på bidraget til endringen i  $u$  som skyldes  $j_x$ ; deretter er det en smal sak å gjenta argumentasjonen for  $j_y$  og  $j_z$ !]



Netto tilført energi utenfra mellom  $t$  og  $t+dt$ :

$$j_x = \frac{dU}{A \cdot dt} \Rightarrow dU = j_x \cdot A \cdot dt$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow dU &= dU_{\text{inn}} - dU_{\text{ut}} \\ &= j_x(x, t) \cdot A \cdot dt - j_x(x+dx, t) \cdot A \cdot dt \\ &= - \frac{\partial j_x}{\partial x} \cdot \underbrace{dx}_{=V} \cdot A \cdot dt \quad \left( \text{sidan } \frac{\partial j_x}{\partial x} = \frac{j_x(x+dx) - j_x(x)}{dx} \right) \end{aligned}$$

Netto Energiendring i  $V$  i løpet av  $dt$ :

$$\begin{aligned} dU &= U(x, t+dt) - U(x, t) \\ &= u(x, t+dt) \cdot V - u(x, t) \cdot V \\ &= \frac{\partial u}{\partial t} \cdot dt \cdot V \quad \left( \text{sidan } \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{u(t+dt) - u(t)}{dt} \right) \end{aligned}$$

Likhet mellom  $dU$  og  $dU$  (!) gir nå:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = - \frac{\partial j_x}{\partial x}$$

På samme vis blir netto tilførsel av energi  $-\frac{\partial j_y}{\partial y} \cdot V \cdot dt$   
og  $-\frac{\partial j_z}{\partial z} \cdot V \cdot dt$  dersom hhv  $j_y$  og  $j_z$  ikke er konstante.

Netto energitilførsel mellom  $t$  og  $t+dt$  blir dermed

$$- \left( \frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} \right) \cdot V \cdot dt = -(\nabla \cdot \vec{j}) \cdot V \cdot dt$$

$$\text{Her er: } \nabla = \hat{x} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{y} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{z} \frac{\partial}{\partial z}$$

$$\vec{j} = \hat{x} j_x + \hat{y} j_y + \hat{z} j_z$$

$$\nabla \cdot \vec{j} = \frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} = \text{divergensen til } \vec{j} \quad (= \text{div } \vec{j})$$

Dermed:  $\boxed{\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = 0}$

Energibevarelse for  $V = dx \cdot dy \cdot dz$ ,  
der "lokalt", på stedet  $(x, y, z)$ .

["Kontinuitetsligning"; her for energi]

Knytter  $\vec{j}$  og  $u$  til  $T$ :

$$\vec{j} = -\kappa \nabla T \Rightarrow \nabla \cdot \vec{j} = -\kappa \nabla^2 T \quad (\text{der vi antar } \kappa = \text{konstant,} \\ \text{dvs. uniformt medium})$$

Her er  $\nabla^2 T = \nabla \cdot (\nabla T) = \partial^2 T / \partial x^2 + \partial^2 T / \partial y^2 + \partial^2 T / \partial z^2$

$\nabla^2 =$  "div grad" = Laplaceoperatoren

$$G = \frac{dQ}{dT} \stackrel{\text{fast } V}{=} \frac{dU}{dT} = V \cdot \frac{du}{dT} \Rightarrow \frac{du}{dT} = \frac{G}{V}$$

$$du = \frac{\partial u}{\partial T} dT \quad \text{siden } dV=0 \quad (\text{fast volum!}) \Rightarrow \frac{du}{dT} = \frac{\partial u}{\partial T}$$

Videre, med kjernerregelen:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} \stackrel{\text{se over!}}{=} \frac{du}{dT} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{G}{V} \cdot \frac{\partial T}{\partial t}$$

Innfører:

$$c = G/M = \text{varmekap. pr. masseenhet}; \quad [c] = \text{J/kg}\cdot\text{K}$$

$$\mu = M/V = \text{masse pr. volumenhet}; \quad [\mu] = \text{kg/m}^3$$

$$\Rightarrow \frac{G}{V} = \frac{M \cdot c}{M/\mu} = c \cdot \mu$$

Dermed:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j} \Rightarrow c \cdot \mu \frac{\partial T}{\partial t} = +\kappa \nabla^2 T \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{c \mu} \nabla^2 T$$

Innfører  $D_T \equiv \kappa / c \mu =$  stoffets termiske diffusivitet,

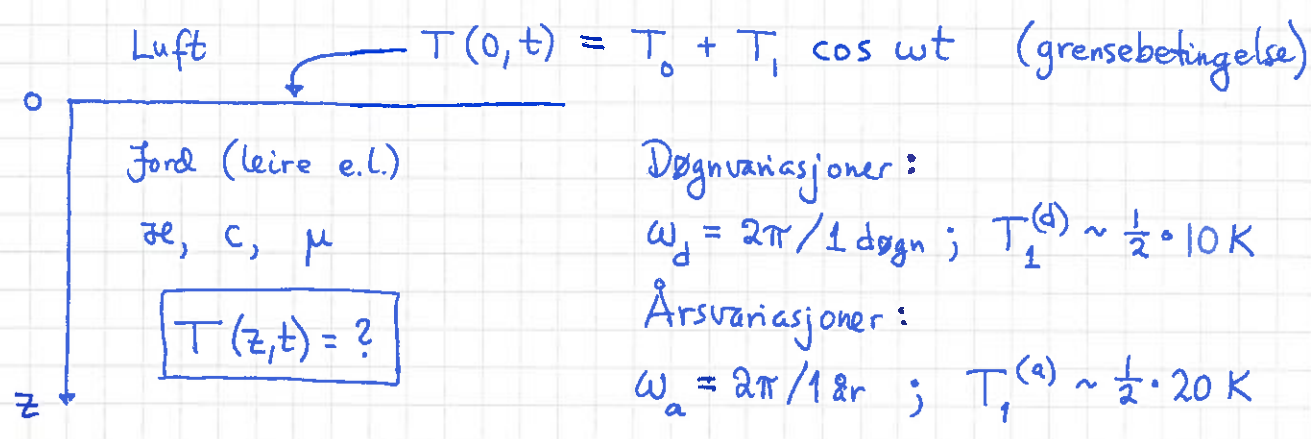
med enheten  $[D_T] = \text{m}^2/\text{s}$ , og får

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \nabla^2 T}$$

$$D_T = \kappa / c \mu$$

som lovet!

Eks:  $T(z, t)$  nedover i bakken



Løsning: Vi gjetter  $T(z, t) = T_0 + T_1 \cdot f(z) \cdot \cos(\omega t - \alpha z)$  !!

Innsetning av gjetningen i ligningen  $\partial T / \partial t = D_T \partial^2 T / \partial z^2$  gir  $f(z) = \exp(-\alpha z)$  og  $\alpha = \sqrt{\omega / 2D_T}$ , slik at

$T(z, t) = T_0 + T_1 e^{-\alpha z} \cos(\omega t - \alpha z)$

Tallverdier for leire:

	$\kappa$ (W/m·K)	$c$ (kJ/kg·K)	$\mu$ (kg/m <sup>3</sup> )	$D_T$ (m <sup>2</sup> /s)	$\frac{1}{\alpha_d}$ (cm)	$\frac{1}{\alpha_a}$ (cm)
Tørr	0.15	1.4	$1.1 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	5	100
Våt	1.8	2.5	$1.8 \cdot 10^3$	$4.0 \cdot 10^{-7}$	10	200

Dvs: Ved dybden  $z = \pi / \alpha_a \approx 3 \text{ m}$  (6m) ned i tørr (våt) leire er  $T(z, t) = T_0 + T_1^{(a)} e^{-\pi} \cos(\omega_a t - \pi)$  som er maksimal ca 1/2 år senere enn når  $T(0, t)$  er maksimal, dvs midt på vinteren!

Men amplituden er liten:

$T_1^{(a)} \cdot e^{-\pi} \approx \frac{1}{2} \cdot 20 \text{ K} \cdot 0.04 \approx \underline{0.4 \text{ K}}$

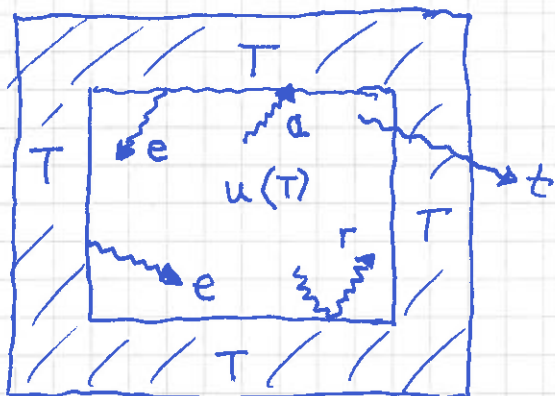


# Stråling [YF 17.7; LHL 18.4; HS 13.3]

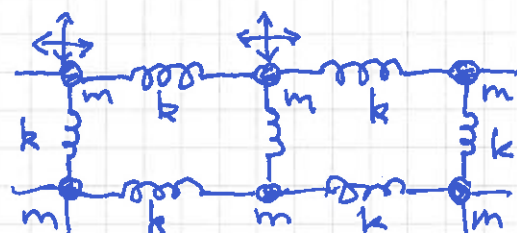
(144)

## Innledning

Ser på hulrom, volum  $V$ , i termisk likevekt med boksens vegger:



- boks med temperatur  $T$
- vibrerende atomer i veggene:



- dvs, vi har akselererte ladninger i veggene, og akselererte ladninger sender ut (emitterer) elektromagnetiske bølger, dvs stråling

- emitterte bølger kan

$$\left. \begin{array}{l} \underline{\text{a}}\text{bsorberes} \quad (\text{andel } a) \\ \underline{\text{r}}\text{eflekteres} \quad (-\text{''}- r) \\ \text{eller } \underline{\text{t}}\text{ransmitteres} \quad (-\text{''}- t) \end{array} \right\} \Rightarrow a + r + t = 1$$

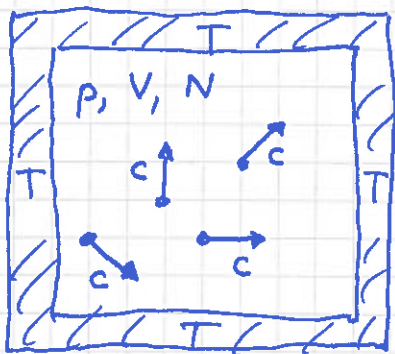
- et svart legeme defineres ved at  $\boxed{a=1}$  (dvs  $r=t=0$ )

- hulrommet fylles med e.m. stråling, dvs fotoner, og energimengden pr volumenheter,  $u = U/V$ , blir bestemt av temperaturen,  $u = u(T)$

# Stefan - Boltzmanns lov

145

Hvordan avhenger  $u$  av temperaturen;  $u(T) = ?$



- har  $N$  fotoner i hulrommet
- fotonenes hastighet:  $v = c$  ( $\approx 3 \cdot 10^8$  m/s)
- generelt, for partikler med svært høy hastighet ("relativistiske partikler"):

$$E^2 = (mc^2)^2 + (Pc)^2$$

↑                  ↑                  ↑  
energi          masse          impuls

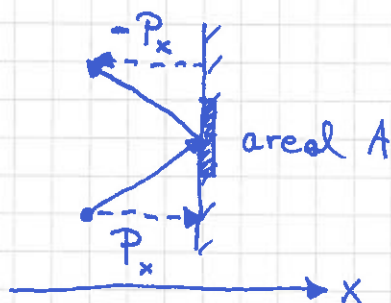
• fotoner:  $m = 0 \Rightarrow E = Pc$

Planck:  $E = hf$ ;  $h =$  Plancks konstant;  $f =$  fotonets frekvens

$\Rightarrow Pc = hf \Rightarrow P = h \cdot f/c = h/\lambda$ ;  $\lambda =$  " " - bølgelengde

- kinetisk gass teori (se s. 92-94) gir trykket i fotongassen:

$$P \stackrel{\text{def}}{=} \langle F_x \rangle / A = \langle \Delta P_x / \Delta t \rangle / A$$



$\Delta \tilde{P}_x = 2P_x$  [Termisk likevekt innebarer at vegg  $\perp$  x-aksen. for hvert absorberte foton med impuls  $\vec{P} = (P_x, P_y, P_z)$  vil emittere et foton med impuls  $(-P_x, P_y, P_z)$ ]

$\Delta \tilde{P}_x = 2P_x =$  impuls overført til vegg per partikkel (foton)

Antall fotoner som treffer  $A$  i løpet av tid  $\Delta t$ :

$$\frac{1}{2} N \cdot \frac{A \cdot v_x \cdot \Delta t}{V} \quad (\text{se s. 93})$$

$$\Rightarrow p = \frac{\langle \frac{1}{2} N \frac{A v_x \Delta t}{V} \cdot 2 P_x / \Delta t \rangle}{A} = \frac{N}{V} \langle P_x \cdot v_x \rangle \quad (146)$$

$$\text{Isotropi} \Rightarrow \langle P_x v_x \rangle = \frac{1}{3} \langle \vec{P} \cdot \vec{v} \rangle = \frac{1}{3} \langle P \cdot v \rangle$$

$$P = E/c, \quad v = c \Rightarrow P \cdot v = E$$

$$\text{Fotongassens (indre) energi: } U = N \langle E \rangle$$

$$\Rightarrow p = \frac{1}{3} \frac{N \langle E \rangle}{V} = \frac{1}{3} \frac{U}{V} = \frac{1}{3} u$$

På s. 123-124 utledet vi et generelt uttrykk for  $dS$ , uttrykt ved  $dT$  og  $dV$ . Underveis, s. 124, fant vi at

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

som vi nå får god bruk for:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial V} [u(T) \cdot V] = u(T)$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{3} u(T) \right] = \frac{1}{3} \frac{du(T)}{dT}$$

Dermed:

$$u + \frac{1}{3} u = T \cdot \frac{1}{3} \frac{du}{dT}$$

$$\Rightarrow 4u = T \frac{du}{dT} \Rightarrow \frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \ln u = 4 \ln T + \ln A \quad (A = \text{konst.})$$



$$\Rightarrow u(T) = A \cdot T^4$$

147

Vi er strengt tatt på jakt etter

$j_s(T)$  = emittert strålingsenergi pr flateenhet og pr tidsenhet fra et svart legeme med temperatur  $T$

Vi skal finne  $j_s(T)$  fra  $u(T)$ , ved å benytte oss av at i termisk likevekt må legemet absorbere og emitte nøyaktig like mye energi pr flate- og tidsenhet, noe som må gjelde for enhver bølgelengde. Vi bestemmer derfor absorbert energimengde, og har da samtidig fastlagt emittert energimengde!

Ser på energistrøm mot areal  $A$  av vegg pr flate- og tidsenhet =

volum  $dV = A \cdot dx$



$$j_s(T) = \left\langle \frac{1}{2} \cdot \frac{dU}{A \cdot dt} \right\rangle$$

↑  
halvparten av fotonene går mot høyre!

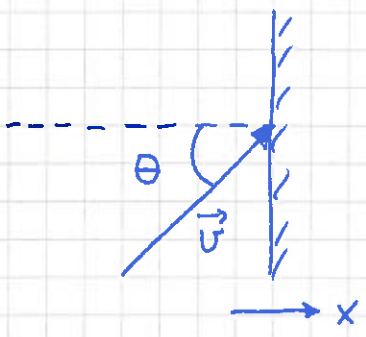
$$dU = u(T) dV = u(T) A dx$$

$$v_x = dx/dt$$

$$\Rightarrow j_s(T) = \left\langle \frac{1}{2} \frac{u(T) A dx}{A dt} \right\rangle = \frac{1}{2} u(T) \langle v_x \rangle$$

Det er klart at  $\langle v_x \rangle$  må bli c multiplisert med et tall mindre enn 1, slik at vi allerede kvalitativt kan konkludere med at  $j_s(T) \sim T^4$ .

Vi regner ut  $\langle v_x \rangle$  ved å midle over alle mulige retninger på  $\vec{v}$ , dog slik at  $v_x > 0$ :



$$\vec{v} = c \cdot \hat{u}$$
$$v_x = c \cdot \cos \theta$$

$$\langle v_x \rangle = \frac{\iint v_x d\Omega}{\iint d\Omega} ; \quad d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$$

= romvinklelement

$0 \leq \phi \leq 2\pi$  (dekker <sup>ulike</sup> retninger for gitt  $\theta$  ved å rotere omkring x-aksen (-----))

$0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$  (vinkel mellom  $\vec{v}$  og -----, se figur;  $\theta > \pi/2$  tilsvarer  $v_x < 0$ )

$$\Rightarrow \langle v_x \rangle = c \cdot \frac{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta \cos \theta}{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta} = c \cdot \frac{\int_0^{\pi/2} \frac{1}{2} \sin^2 \theta}{\int_0^{\pi/2} (-\cos \theta)} = \frac{c}{2}$$

$$\Rightarrow j_s(T) = \frac{1}{4} c u(T) = \frac{1}{4} c AT^4 = \sigma T^4$$

med  $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$  = Stefan-Boltzmanns konstant

Stefan-Boltzmanns lov,  $j_s(T) = \sigma T^4$ , må gjelde for alle mulige bølgelengder hver for seg, og dermed også totalt.

## Plancks fordelingslov

(149)

Energien i strålingshulrommet vil bestå av fotonenergier som tilsvarer alle mulige frekvenser,  $0 \leq f \leq \infty$ .

For gitt temp.  $T$ , hvor mye bidrar ulike frekvenser til  $u(T)$ ?

$$u(T) = \int du = \int_0^{\infty} df \frac{du}{df} = \int_0^{\infty} df \eta(f, T)$$

der  $\eta(f, T) = du/df =$  energi pr volum- og frekvensenhet

[der  $du = df \eta(f, T) =$  energi pr volumenhet fra fotoner med frekvens mellom  $f$  og  $f+df$ ]

Oppskriften for å bestemme  $\eta(f, T)$  er grovt sett slik:

- se på et hulrom med volum  $V = L_x \cdot L_y \cdot L_z$
- for et gitt materiale i veggene vil Maxwells ligninger for elektrisk felt  $\vec{E}$  og magnetfelt  $\vec{B}$  gi oss grensebetingelser for  $\vec{E}$  (og  $\vec{B}$ ) i grenseflaten mellom hulrom og vegg.
- dele ut faslekker de mulige bølglengder  $\lambda$ , og dermed de mulige frekvenser  $f$  for bølgene i hulrommet; med andre ord de mulige frekvensene mellom  $f$  og  $f+df$ , og dermed antall mulige frekvenser pr frekvensenhet, den såkalt tilstandsletheten (evt. modetetheten)



- resultatet blir at antall mulige frekvenser pr volum- og frekvensenhet er proporsjonalt med  $f^2$ , og med prop.faktor  $8\pi/c^3$ .

- klassisk elektromagnetisme gir en energitetthet

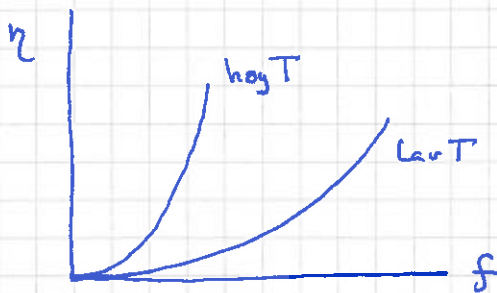
$$u = \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2\mu_0} B^2$$

der  $\vec{E}$  = elektrisk felt og  $\vec{B}$  = magnetfelt, og  $\epsilon_0$  og  $\mu_0$  er naturkonstanter. Ifølge det klassiske ekvipartisjonsprinsippet (s. 101-102) blir da midlere energi pr "svingemode"

$$\langle E \rangle = 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T = k_B T$$

siden det er 2 kvadratiske ledd i energifunksjonen  $u$ .

- dermed:  $\eta(f, T) = k_B T \cdot 8\pi f^2 / c^3$  (klassisk!)

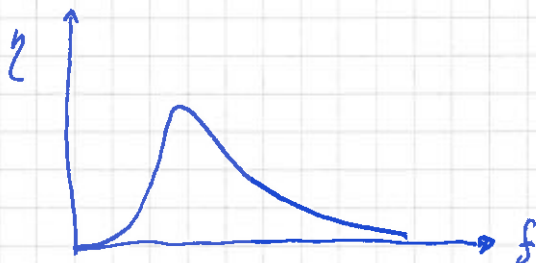


- dette resultatet er problematisk, og heldigvis feil!

Problematisk, fordi

$$u(T) = \int_0^{\infty} df \eta(f, T) = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \int_0^{\infty} f^2 df = \infty$$

Feil, fordi observert fordeling ser slik ut:



- løsningen ligger i Plancks hypotese (1900):

(151)

$$E(f) = 0, hf, 2hf, \dots = j \cdot hf \quad (j = 0, 1, 2, \dots)$$

Statistisk mekanikk gir nå: (se s 104)

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{j=0}^{\infty} E_j \exp(-E_j/k_B T)}{\sum_{j=0}^{\infty} \exp(-E_j/k_B T)} = \frac{\sum_{j=0}^{\infty} j hf \exp(-j hf/k_B T)}{\sum_{j=0}^{\infty} \exp(-j hf/k_B T)}$$

= .... endel algebra.....

$$= \frac{hf}{\exp(hf/k_B T) - 1}$$

slik at

$$\eta(f, T) = \frac{8\pi h f^3 / c^3}{\exp(hf/k_B T) - 1}$$

som stemmer med observert fordeling (nederst s. 150)

- energi pr volumenheter blir dermed

$$u(T) = \int_0^{\infty} df \eta(f, T) = \dots \text{endel algebra} \dots$$

$$= \frac{8\pi^5 k_B^4}{15 h^3 c^3} \cdot T^4$$

slik at (se s 148)

$$\underline{j_s(T)} = \frac{1}{4} c u(T) = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 h^3 c^2} \cdot T^4 = \underline{\sigma \cdot T^4}$$

med  $\sigma \approx 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$ ; Stefan-Boltzmanns lov

———— " ———— konstant

- ved å sette  $\partial \eta / \partial f = 0$  finner en  $\eta_{\max}$   
for  $hf/k_B T = 2.821$ , dvs  $f(\eta_{\max})/T = 5.9 \cdot 10^{10} \text{ Hz/K}$

- videre kan en skrive

$$u(T) = \int_0^{\infty} d\lambda \xi(\lambda)$$

$$\text{med } \xi(\lambda) = du/d\lambda = \frac{du}{df} \cdot \frac{df}{d\lambda},$$

dvs som en fordeling over bølglengder  $\lambda$ .

Med  $\eta = du/df$  fra s. 151 og  $f = c/\lambda$ , er det en "smal sak" å vise at

$$\xi(\lambda) = \frac{8\pi hc/\lambda^5}{\exp(hc/\lambda k_B T) - 1}$$

som har et maksimum for

$$\lambda_{\max} \cdot T \approx 2.90 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$$

dvs Wiens forskyvningslov



## Stråling; eksempler

(153)

- Estimer varmetapet fra en naken kropp pga stråling, i omgivelser ved  $-5^{\circ}\text{C}$ . (Hudens overflate: ca  $30^{\circ}\text{C}$ )

Løsning:

$$\begin{aligned}j_{\text{netto}} &= j_{\text{ut}} - j_{\text{inn}} = \sigma (T_{\text{hud}}^4 - T_{\text{omg}}^4) \\ &= 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4} (303^4 - 268^4) \text{K}^4 \\ &= (478 - 292) \text{W/m}^2 = 186 \text{W/m}^2\end{aligned}$$

Med  $h=180\text{cm}$ ,  $b \approx 35$  og  $d \approx 15\text{cm}$  blir  $A \approx 1.8\text{m}^2$

$$\begin{aligned}\Rightarrow Q_{\text{netto}} &= j_{\text{netto}} \cdot A \approx \underline{335\text{W}} \quad [\text{Vel, strengt tatt en effekt,} \\ (Q_{\text{ut}} &\approx 860\text{W brutto}) \quad \text{så kanskje heller } P_{\text{netto}} \approx 335\text{W}]\end{aligned}$$

- Sammenlign med energiinntak via mat.

Løsning:

Normalt matinntak tilsværer ca  $2000\text{kcal}$  pr døgn, eller la oss si  $10000\text{kJ}$  pr døgn, som tilsværer

$$P_{\text{inn}} = 10^7 \text{J} / 3600 \cdot 24 \text{s} = \underline{116\text{W}}$$

Som er betydelig mindre enn både  $P_{\text{brutto}}$  og  $P_{\text{netto}}$  fra første oppg.

Kler eliminerer det meste av strålingstapet.

- Sammenlign utstrålt energi pr masseenheter fra sola og fra en voksen person.

Løsning:

$$\text{Sola har } M = 2 \cdot 10^{30} \text{kg} \quad \text{og} \quad P_{\text{ut}} = 3.9 \cdot 10^{26} \text{W}$$

$$\Rightarrow 1.95 \cdot 10^{-4} \text{W/kg}$$

$$\text{En voksen person har (f.eks.) } M = 86 \text{kg} \quad \text{og} \quad P_{\text{ut}} = 860 \text{W}$$

$$\Rightarrow 10 \text{W/kg}$$

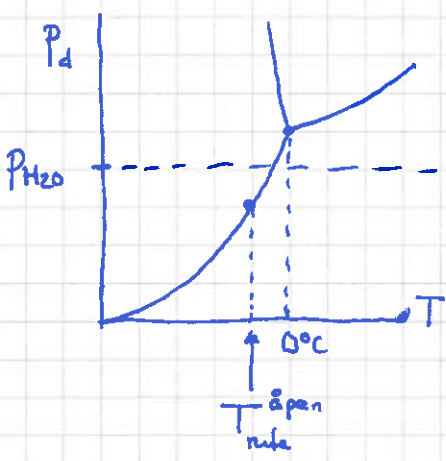
- Hvordan hindrer en carport (evt. en husvegg eller en skogkant) is og rim på bilruta?

Løsning:

Anta en klar vinternatt, uten vind og snø, og temperatur omkring 0°C. Himmelen stråler da effektivt som et svart legeme med temp. omlag 20 grader kaldere enn lufttemperaturen.

På åpen parkeringsplass foregår utveksling av strålingsenergi i stor grad mellom ruta og himmelen, og ruta kan bli en god del kaldere enn lufta omkring. I carport eller ved en vegg utveksler ruta strålingsenergi i stor grad med carportens tak eller husveggen, som begge har temp. omtrent som lufta omkring, og bare i liken grad med den kalde himmelen. Rutas temperatur blir dermed omtrent som lufta omkring.

Anta nå at luftas partialtrykk  $P_{H_2O}$  ligger mellom damptrykket ved 0°C,  $P_d(0)$ , og damptrykket ved himmelens temp.,  $P_d(-20)$ , eller retttere sagt  $P_d(T_{\text{route}}^{\text{åpen}})$ , der  $T_{\text{route}}^{\text{åpen}}$  er rutas temp. hvis bilen parkeres "åpent":



På ruta på bilen midt på parkeringsplassen er mengden vann i lufta så stor at  $P_{H_2O} > P_d(T_{\text{route}}^{\text{åpen}})$ , og vi får kondensasjon og rimdennelse. Men  $P_{H_2O} < P_d(0°C)$ , så bilen i carporten forblir rimfri!

- Jorda mottar  $1370 \text{ W/m}^2$  fra sola. Avstanden til sola er 150 mill. km. Hva er da utstrålt effekt fra sola? (155)

Løsning:

$$P_{\text{sol}} = j(\text{fra sola, i avstand } 150 \cdot 10^9 \text{ m}) \cdot A \text{ (kuleflate med } R=150 \cdot 10^9 \text{ m)}$$

$$= 1370 \text{ W/m}^2 \cdot 4\pi \cdot (150 \cdot 10^9 \text{ m})^2$$

$$= \underline{\underline{3.9 \cdot 10^{26} \text{ W}}}$$

- Hva blir da solas overflatetemperatur, når sola har radius  $7 \cdot 10^8 \text{ m}$ ?

Løsning:

$$T_{\text{sol}} = \left[ j_{\text{sol}}(R_{\text{sol}}) / \sigma \right]^{1/4} = \left[ \frac{P_{\text{sol}} / 4\pi R_{\text{sol}}^2}{\sigma} \right]^{1/4}$$

$$= \left[ \frac{3.9 \cdot 10^{26} \text{ W} / (4 \cdot \pi \cdot (7 \cdot 10^8 \text{ m})^2)}{5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{K}^4} \right]^{1/4} \approx \underline{\underline{5800 \text{ K}}}$$

- Hva blir da jordas overflatetemp. (i middel)?

Løsning:

$$\text{J} \quad \boxed{A = \pi R_{\text{J}}^2}$$

$$\underbrace{1370 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \cdot \pi R_{\text{J}}^2}_{P_{\text{inn}}} = \underbrace{4\pi R_{\text{J}}^2 \cdot \sigma T_{\text{jord}}^4}_{P_{\text{ut}}}$$

$$\Rightarrow T_{\text{jord}} = \left[ \frac{1370 \text{ W/m}^2}{4 \cdot 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{K}^4} \right]^{1/4} = \underline{\underline{279 \text{ K}}}$$

Ikke verst;  $T_{\text{observert}} \approx 288 \text{ K}$ .

Vi har f.eks. neglisjert "drivhuseffekt" pga atmosfæren:

