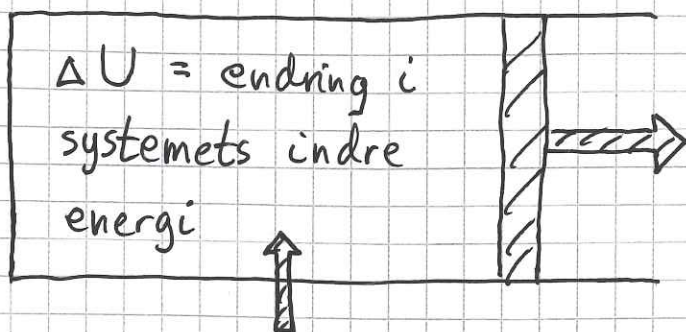


Uttrykker energibevarelse:



$\Delta Q =$ varme tilført systemet

$$\Rightarrow \boxed{\Delta Q = \Delta U + \Delta W} \quad \text{evt: } dQ = dU + dW$$

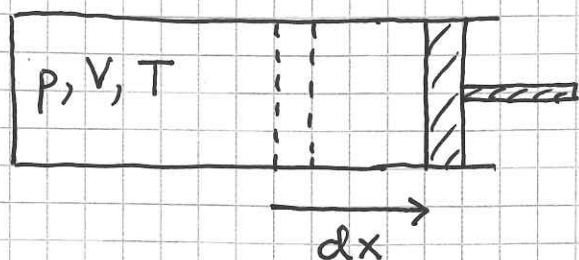
Merk: Q og W er prosessvariable, mens U er en tilstandsfunksjon. dQ og dW er ikke totale differensialer; dU er et totalt differensial.

Hvis f.eks. $U = U(T, V)$:

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

Uttrykk som $\partial Q / \partial T$ og $\partial W / \partial V$ gir ingen mening.

Ser på gass som utvider seg mot ytre trykk p :

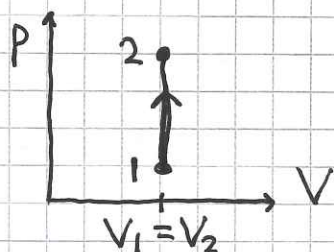


stempel med tverrsnitt A

Arbeid utført av gassen på omgivelsene :

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

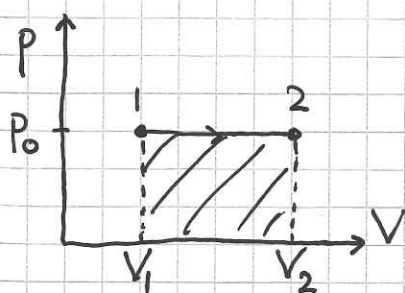
Eks 1: Isokor prosess



$$W = 0$$

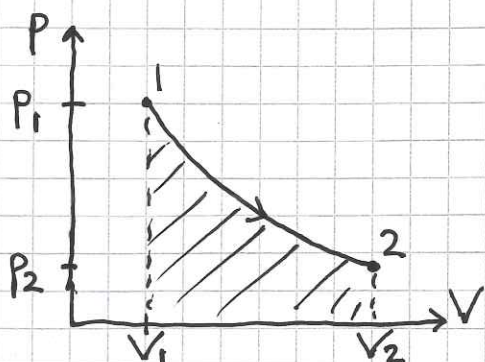
Utført arbeid
tilsvarer
arealet under
kurven $p(V)$

Eks 2: Isobar prosess



$$W = \int_1^2 dW = p_0 \int_{V_1}^{V_2} dV = \underline{p_0 (V_2 - V_1)}$$

Eks 3: Isoterm prosess; ideell gass



$$p(V) = Nk_B T / V$$

$$W = Nk_B T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \underline{Nk_B T \ln(V_2/V_1)}$$

Indre energi [OS2 3.2; YF 19.4, 19.6; LHL 13.6]

(37)

U = summen av partiklenes kinetiske og potensielle energi

(Inkluderer vanligvis ikke systemets pot. energi Mgh i tyngdefeltet.)

Ideell gass: Ingen vekselvirkning mellom molekylene, dermed ingen potensiell energi

$$\Rightarrow U = N \cdot \langle K \rangle$$

$\langle K \rangle$ = midlere kinetisk energi pr molekyl, kun avhengig av T

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

Atomære gasser (edelgassene He, Ne, ...):

$$\langle K \rangle = \langle K_{\text{trans}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow U = \frac{3}{2} N k_B T$$

Eknipartisjonsprinsippet [OS2 2.3; YF 18.4; LHL 14.2]

Resultatet for $g(v_x)$ s. 15 generaliseres i statistisk mekanikk:

Hvis et bidrag til energifunksjonen opptreer kvadratisk i en av systemets frihetsgrader, dvs på formen

$$E(s) = A \cdot s^2, \quad (A = \text{konstant})$$

er sannsynligheten for å måle en verdi mellom s og $s+ds$

$$dP = g(s) ds = C \cdot \exp(-As^2/k_B T) ds$$

Her fastlegges G med normering av total sannsynlighet,

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(s) ds = 1,$$

som gir $G = \sqrt{A/\pi k_B T}$, og dermed et midlere energibidrag

$$\underline{\langle E \rangle} = \int_{-\infty}^{\infty} E(s) g(s) ds = \underline{\frac{1}{2} k_B T}$$

Med andre ord:

Hver frihetsgrad som bidrar kvadratisk i energifunksjonen, gir et bidrag $k_B T/2$ til midlere energi pr partikkel

E.P.P.

EPP gjelder i klassisk fysikk, der vi typisk har kontinuerlige energibidrag, og som er kvadratiske, f.eks. $m v_x^2/2$, $k x^2/2$ osv.

Men kvantemekanikk viser at energibidragene er kvantisert på atomært nivå. Da gjelder ikke EPP lenger, hvis temperaturen T er tilstrekkelig lav.

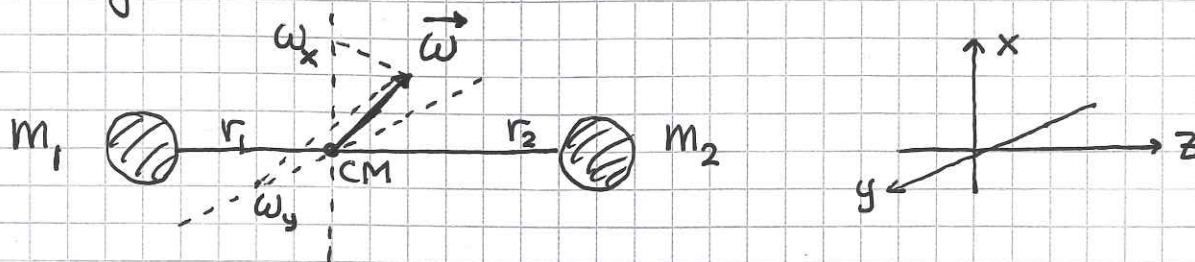
Toatomige gasser [OS2 2.3; YF 18.4; LHL 14.2]

(39)

$$U = \langle K_{\text{trans}} + K_{\text{rot}} + K_{\text{vib}} + E_{\text{vib}}^{\text{pot}} \rangle$$

$$\langle K_{\text{trans}} \rangle = N \cdot \frac{1}{2} m \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle \stackrel{\text{EPP}}{=} \frac{3}{2} N k_B T$$

Rotasjon:



$$I_x = I_y = I_o = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 ; \quad I_z \approx 0$$

$$\Rightarrow \langle K_{\text{rot}} \rangle = N \cdot \frac{1}{2} I_o \langle \omega_x^2 + \omega_y^2 \rangle \stackrel{\text{EPP}}{=} N \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T = N k_B T$$

Kvantemekanikk (QM):

K_{rot} er kvantisert, fordi dreieimpulsen er kvantisert,

$$L^2 = |\vec{L}|^2 = l(l+1)\hbar^2 ; \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$$\hbar = h/2\pi = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

$$K_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I_o \omega^2 ; \quad \vec{L} = I_o \vec{\omega} ; \quad \omega^2 = L^2 / I_o^2$$

$$\Rightarrow K_{\text{rot}}^{(l)} = \frac{L^2}{2 I_o} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2 I_o} ; \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

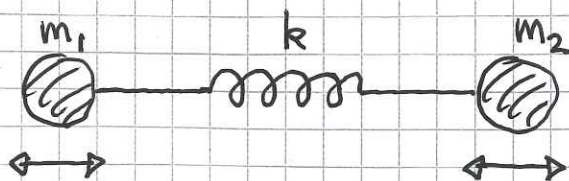
Hvis $T \approx 300\text{K}$, er $k_B T \approx 25 \text{ meV}$, mens vi typisk har $\hbar^2 / I_o \ll k_B T$. (Unntak: H_2)

Dvs, rotasjonsenergiene $0, \hbar^2/I_0, 3\hbar^2/I_0, \dots$ ligger så tett at K_{rot} kan betraktes som en kontinuerlig funksjon (av L ; evt. av ω).

Da er EPP gyldig:

$$\langle K_{\text{rot}} \rangle = 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T \cdot N = N k_B T \quad (\text{for lineære molekyler})$$

Vibrasjon:



Harmonisk oscillator (med god tilnærming), med $K_{\text{vib}} = \frac{1}{2} m \dot{x}^2$ og $E_{\text{vib}}^{\text{pot}} = \frac{1}{2} k x^2$, dvs 2 kvadratiske energibidrag, så klassisk forventes

$$\langle K_{\text{vib}} \rangle + \langle E_{\text{vib}}^{\text{pot}} \rangle = 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T \cdot N = N k_B T$$

for N molekyler.

QM gir: $E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$; $n = 0, 1, 2, \dots$; $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ med avstand $\Delta E = \hbar \omega$ mellom energinivåene.

For 2-atomige molekyler er som regel $\hbar \omega$ stor i forhold til $k_B T$ ved 300 K.

$$E_1 = \frac{3}{2} \hbar \omega$$

For lite termisk energi i systemet til å eksitere molekyler til vibrasjons tilstander med energi større enn E_0 . En liten økning i T hjelper ikke. $E_{\text{vib}} = N \cdot E_0$, uavhengig av T .

$k_B T$

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$$

C_V og C_P for ideell gass [OS2 3.5; YF 18.4; LHL 15.2, 14.2] (41)

1. lov: $dQ = dU + dW = dU + p dV$

Med $V = \text{konst}$: $dW = p dV = 0 \Rightarrow dQ = dU$

$$\Rightarrow C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{dU}{dT}$$

Med $p = \text{konst}$: $C_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P = \left(\frac{dU}{dT} \right)_P + p \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$

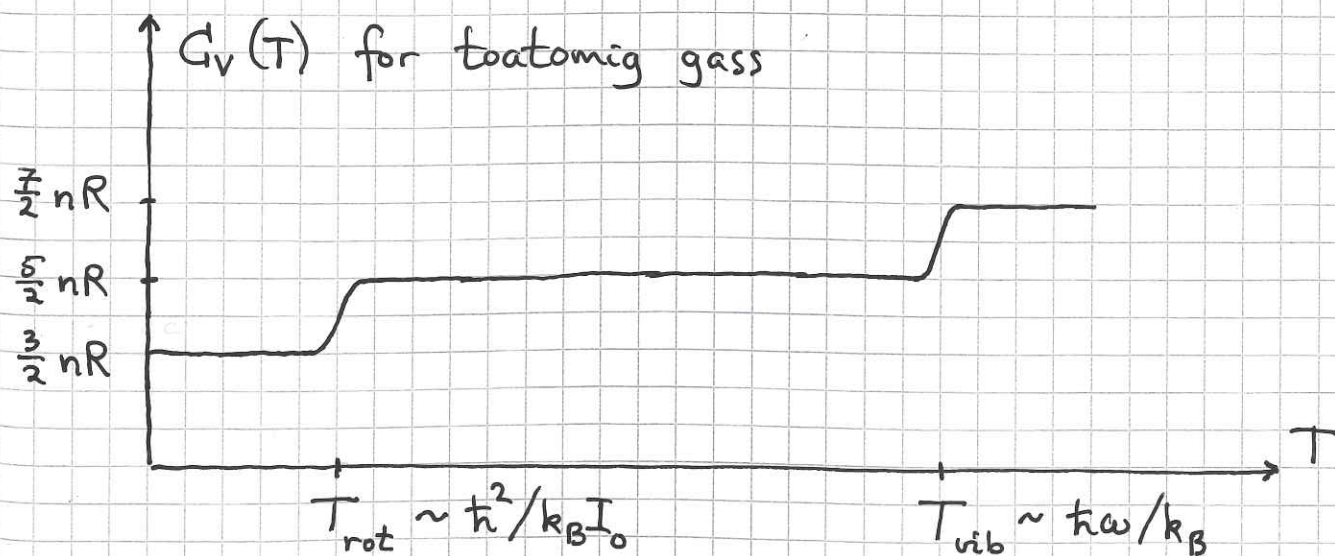
$$= \frac{dU}{dT} + p \left\{ \frac{d}{dT} \left(\frac{Nk_B T}{p} \right) \right\}_P$$

$$= C_V + Nk_B = C_V + nR$$

Hvorfor er $C_P > C_V$? Noe av tilført varme går med til å gjøre arbeid på omgivelsene. Gir mindre endring i indre energi, og dermed mindre endring i T , for gitt tilført varme Q .

Atomær gass: $U = \frac{3}{2} nRT \Rightarrow C_V = \frac{3}{2} nR, C_P = \frac{5}{2} nR$

Toatomig gass: $U = \frac{5}{2} nRT + NE_0 \Rightarrow C_V = \frac{5}{2} nR, C_P = \frac{7}{2} nR$



Adiabatiske prosesser [OS2 3.4, 3.6; YF 19.8; LHL 15.3]

(42)

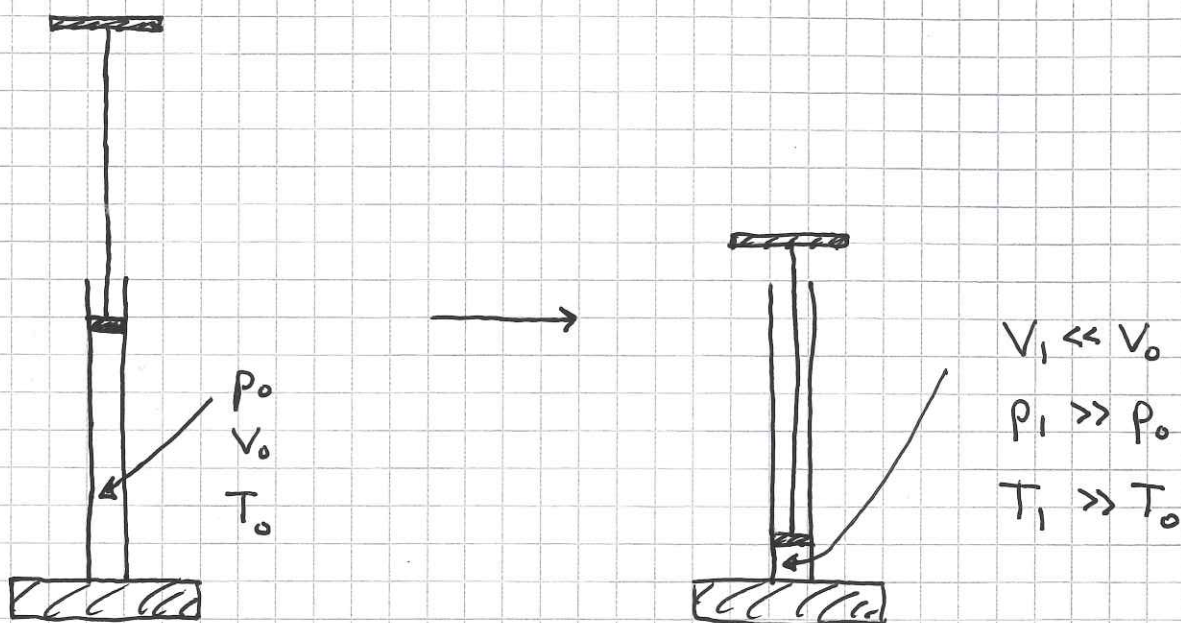
...er prosesser uten tilførsel av varme:

$$\Delta Q = 0 \Rightarrow \Delta U = -\Delta W$$

Varmeoverføring tar endel tid

$\Rightarrow$ Tilstrekkelig raske prosesser er tilnærmet adiabatisk.

Eks: Rask kompresjon av luft (f.eks. sykkelpumpe)



Gjør arbeid på lufta i røret, $\Delta W < 0$

$$\Rightarrow \Delta U > 0 \Rightarrow \Delta T > 0$$

Anta ideell gass:

$$pV = nRT; \quad nR = C_p - C_v; \quad C_v = \frac{dU}{dT}$$

$$dQ = 0 \Rightarrow dW = -dU \Rightarrow p dV = -C_v dT$$

$$\Rightarrow \frac{nRT}{V} dV = -C_v dT \Rightarrow \frac{C_p - C_v}{C_v} (dV/V) = -\frac{dT}{T}$$

Adiabatkonstanten: $\gamma = C_p / C_v > 1$

$$\Rightarrow (\gamma - 1) \frac{QV}{V} + \frac{dT}{T} = 0$$

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

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

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

Via eliminasjon av $T = pV/nR$:

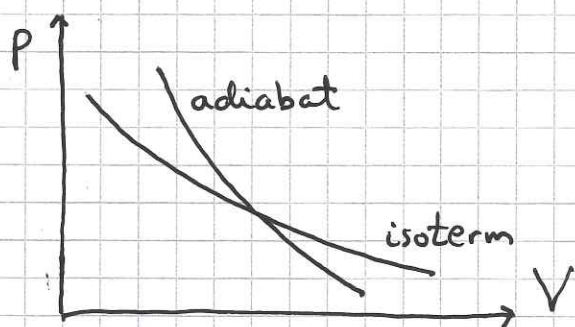
$$\boxed{p \cdot V^{\gamma} = \text{konst.}}$$

Og med eliminasjon av $V = nRT/p$:

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

Adiabat: $p(V) \sim V^{-\gamma}$; Isoterm: $p(V) \sim V^{-1}$

$\Rightarrow$ Adiabat brattere enn isoterm (da $\gamma > 1$)



Atomær gass: $\gamma = \frac{5/2}{3/2} = \frac{5}{3}$

Toatomig gass: $\gamma = \frac{7/2}{5/2} = \frac{7}{5}$

Generelt: $\gamma = (f+2)/f$, der f = antall kvadratiske frihetsgrader ved aktuell temperatur

Luft: Mest toatomige molekyler $\Rightarrow \gamma = 1.4$