

To-atomige molekyler

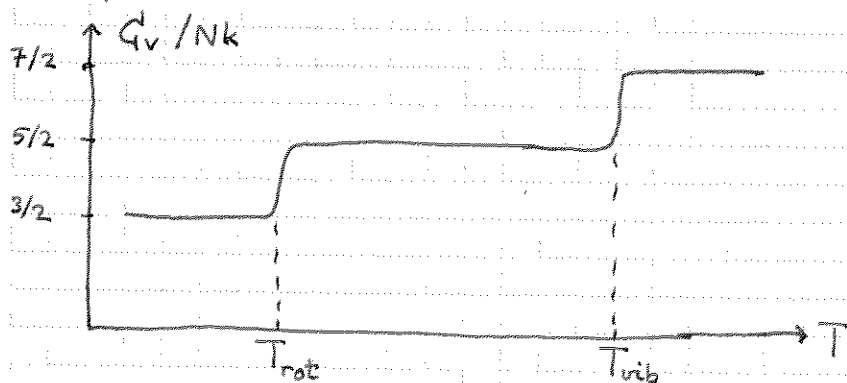
(41)

Klassisk fysikk: 7 uavhengige kvadratiske ledd i E

$$(3 \times E_k^{\text{trans}} + 2 \times E_k^{\text{rot}} + 1 \times E_k^{\text{vib}} + 1 \times E_p^{\text{vib}} = 7)$$

E.P.P.
 $\Rightarrow U = N \cdot \frac{7}{2} kT, \quad C_V = \frac{7}{2} Nk$

Eksp (s. 23):



Eksp, H_2 :

$$T_{\text{rot}} = 85 \text{ K}$$

$$T_{\text{vib}} = 6210 \text{ K}$$

Oppklaring med kvantemekanikk:

$$T \ll T_{\text{rot}}: kT \ll \Delta E_{\text{rot}} = \frac{h^2}{I} \quad (\approx 8 \text{ meV for } H_2)$$

$$\Rightarrow \pi_0^{\text{rot}} = Z_{\text{rot}}^{-1} e^{-E_0^{\text{rot}}/kT} \approx 1$$

$\Rightarrow$ alle molekylene i grunntilstanden mhp rotasjon, kT er for liten til å eksitere rotasjon, rotasjonsfrihetsgradene er "frosset ut"

$$\Rightarrow E_{\text{rot}} \text{ blir uavhengig av } T: \frac{\partial E_{\text{rot}}}{\partial T} = 0$$

$\Rightarrow$ intet bidrag fra E_{rot} til C_V

$T \gtrsim T_{\text{rot}}: kT$ stor nok til å eksitere rotasjon

E.P.P.
 $\Rightarrow$ bidrag $2 \cdot \frac{1}{2} kT$ pr molekyl til E

$$\Rightarrow \text{bidrag } 2 \cdot \frac{1}{2} Nk \text{ til } C_V$$

Tilsvarende mhp vibrasjon:

$$T \ll T_{\text{vib}} : kT \ll \Delta E_{\text{vib}} = \hbar\omega \quad (\approx 0.5 \text{ eV for } H_2)$$

$\Rightarrow$ alle molekyler i grunntilstand mhp vibrasjon,
 E_{vib} uavh. av T , og intet bidrag til C_V

$T \gtrsim T_{\text{vib}} : kT$ stor nok til å eksitere vibrasjon

$$\stackrel{\text{E.P.P}}{\Rightarrow} 2 \cdot \frac{1}{2} Nk \text{ til } C_V$$

$\Rightarrow C_V(T)$ er forklart !!

C_V for krystaller (Lab nr 2)

Modell (Einstein 1907):

Hvert atom tilsvarer 3 uavhengige 1-dim. harm. osc.

$\Rightarrow$ Krystall, N atomer $\text{---} \text{---} \text{---} 3N \text{ ---} \text{---} \text{---}$

Energi-
nivåer pr oscillator: $E_j = (j + 1/2)\hbar\omega \quad (j = 0, 1, 2, \dots)$

$\Rightarrow$ Midlere energi pr osc. ved temp. T :

$$\langle E \rangle = \sum_{j=0}^{\infty} E_j \pi_j = \frac{1}{Z} \sum_{j=0}^{\infty} E_j e^{-E_j/kT}$$

med $Z = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-E_j/kT}$ (partisjonsfunksjonen)

Ekvidistante $E_j \Rightarrow Z$ er geometrisk rekke:

$$\begin{aligned} Z &= e^{-\hbar\omega/2kT} \left\{ 1 + e^{-\hbar\omega/kT} + e^{-2\hbar\omega/kT} + \dots \right\} \\ &= x^{1/2} \left\{ 1 + x + x^2 + \dots \right\} = x^{1/2} / (1-x); \quad x = e^{-\hbar\omega/kT} \end{aligned}$$

Dessuten:

$$\sum_{j=0}^{\infty} E_j e^{-E_j/kT} = \sum_{j=0}^{\infty} E_j e^{-\beta E_j} \quad (\beta = 1/kT)$$

$$= -\frac{d}{d\beta} \underbrace{\sum_{j=0}^{\infty} e^{-\beta E_j}}_{=Z} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})}$$

$$\Rightarrow -\frac{dZ}{d\beta} = -\frac{(-\hbar \omega / 2) e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} - \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2} \cdot (-e^{-\beta \hbar \omega}) \cdot (-\hbar \omega) \cdot (-1)}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})^2}$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \frac{1}{Z} \cdot \left(-\frac{dZ}{d\beta} \right)$$

$$= \frac{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}{e^{-\beta \hbar \omega / 2}} \cdot \left\{ \frac{(\hbar \omega / 2) e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} + \frac{\hbar \omega e^{-3\beta \hbar \omega / 2}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})^2} \right\}$$

$$= \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

$$= \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

Rimelig:

$$T \rightarrow 0 \Rightarrow \beta \rightarrow \infty \Rightarrow \langle E \rangle \approx \frac{1}{2} \hbar \omega; \text{ osc. i grunnstilstanden!}$$

$$kT \gg \hbar \omega \Rightarrow \beta \hbar \omega \ll 1 \Rightarrow (e^{\beta \hbar \omega} - 1)^{-1} \approx (1 + \beta \hbar \omega - 1)^{-1} = (\beta \hbar \omega)^{-1}$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega + \beta^{-1} = \frac{1}{2} \hbar \omega + kT; \text{ "nullnivået" } \frac{1}{2} \hbar \omega \text{ pluss } \frac{1}{2} kT \text{ pr frihetsgrad!}$$

Total energi (indre energi) for $3N$ oscillatorer: $U = 3N \langle E \rangle$

$$\Rightarrow C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3N \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = 3N \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T}$$

$$\text{med } \partial \beta / \partial T = -1/kT^2 = -k/(kT)^2 = -k\beta^2$$

$$\text{og } \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = -\frac{\hbar \omega \cdot e^{\beta \hbar \omega} \cdot \hbar \omega}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2}$$

[Her betyr $V = \text{konst.}$ at gitterkonstanten $a = \text{konst.}$ og dermed $\omega = \text{konst.}$]

$$\Rightarrow C_V = 3Nk \frac{(\beta \hbar \omega)^2 e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2}$$

Lav temperatur ($kT \ll \hbar \omega$, $\beta \hbar \omega \gg 1$):

$$C_V \approx 3Nk (\beta \hbar \omega)^2 e^{-\beta \hbar \omega} \approx 0$$

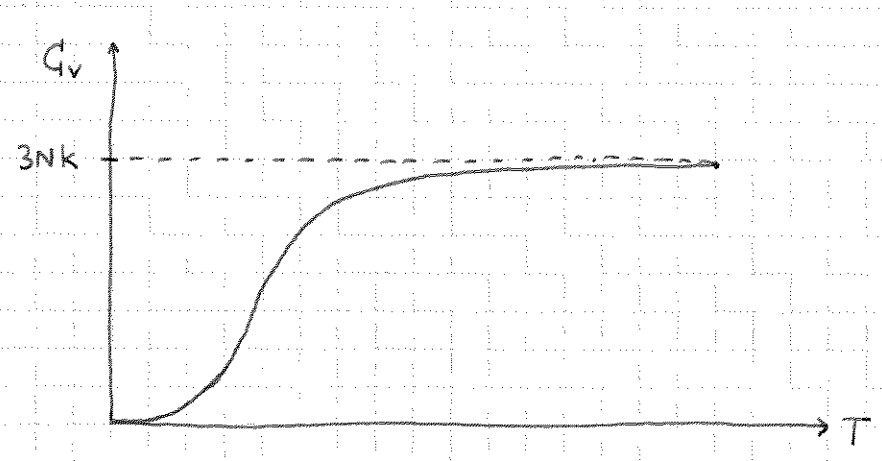
OK: for lav T til å eksistere noen av oscillatorene; økning ΔT gir ingen endring i indre energi $\Rightarrow C_V = 0$

Høy temperatur ($kT \gg \hbar \omega$, $\beta \hbar \omega \ll 1$):

$$C_V \approx 3Nk (\beta \hbar \omega)^2 \cdot \frac{1}{(\beta \hbar \omega)^2} = 3Nk$$

$$C_{Vm} = C_V / N_A = 3R$$

OK: klassisk grense, ekvipartisjonsprinsippet gjelder, $\frac{1}{2} kT$ pr frihetsgrad og 6 frihetsgr. pr atom (Dulong-Petits lov)



Mangler i Einstein-modellen:

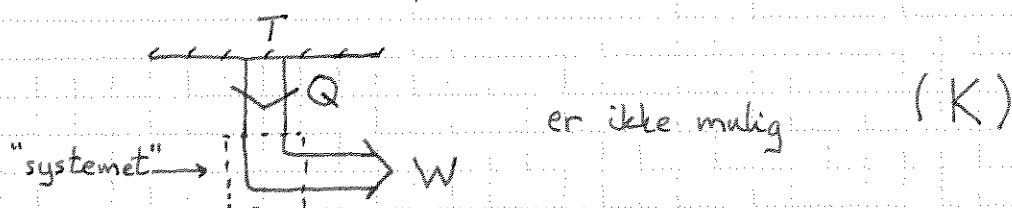
- spektrum av vibrasjonsfrekvenser, ikke bare én ω
- elektronene bidrar også til C_V

3.1 Energibevarelse er ikke alt [LHL 16.1, YF 20.5]

To ekvivalente formuleringer av empirisk lov:

Kelvin: Ikke mulig med prosess hvis eneste resultat er at varme avgis fra et varmereservoar og omsettes fullstendig til arbeid.

På tegneserieform:



Clausius: Ikke mulig med prosess hvis eneste resultat er at varme overføres fra "kaldt" (T_1) til "varmt" ($T_2 > T_1$) reservoar.



Vi beviser at $C \Leftrightarrow K$

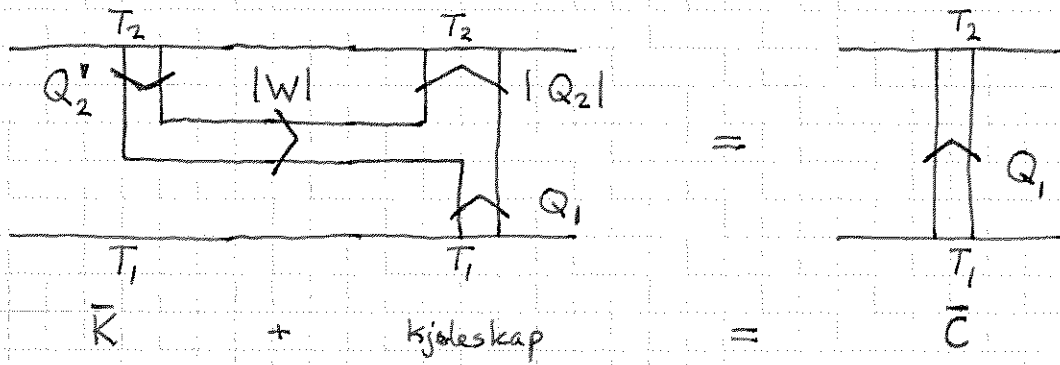
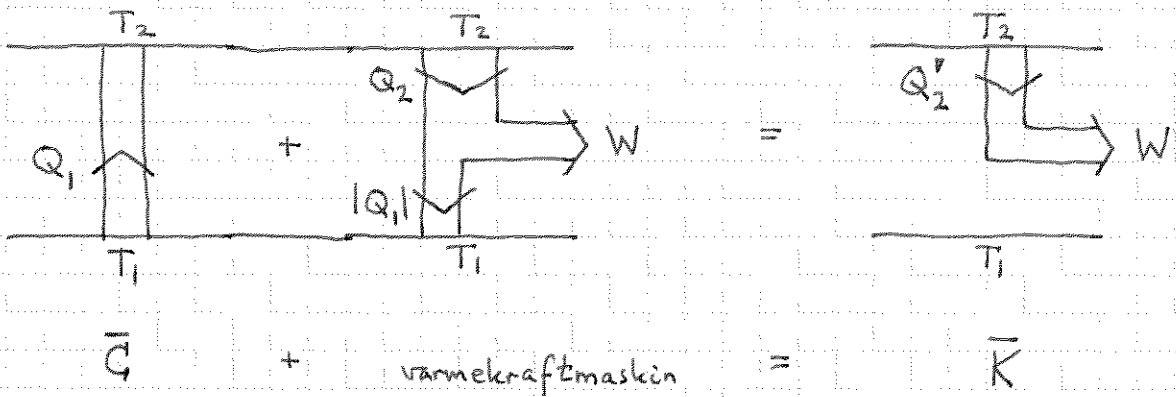
ved å vise at $K \Rightarrow C$ og $C \Rightarrow K$.

K: Kelvin har rett

$\bar{K}$: Kelvin tar feil

C: Clausius — " —

$\bar{C}$: Clausius — " —

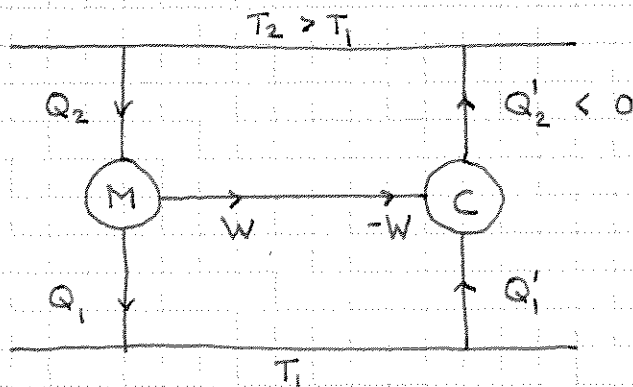
Anta $\bar{K}$:Dvs: $\bar{K} \Rightarrow \bar{C}$ Anta $\bar{C}$:Dvs: $\bar{C} \Rightarrow \bar{K}$ 

Dermed:

$$\bar{C} \Leftrightarrow \bar{K} \quad \text{og} \quad C \Leftrightarrow K$$

Ingen syklisk varmekraftmaskin som virker mellom to reservoarer T_1 og $T_2 > T_1$ kan ha virkninggrad η større enn Carnotmaskinens virkningsgrad $\eta_c = 1 - T_1/T_2$.

Bevis:



Null netto arbeid,
kun varmeoverføring.

C : reversibel Carnot varmpumpe med ideell gass,
 $\eta_c = 1 - T_1/T_2$ når brukt som varme~~kraft~~ maskin
($\eta_c = |W|/|Q'_2|$)

M : vilkårlig varmekraftmaskin, η_M

Varmetransport fra 2 til 1:

$$\Delta Q = Q_2 + Q'_2 = (Q_1 + W) + (Q'_1 - W) = Q_1 + Q'_1$$

$$\text{2. lov} \Rightarrow \Delta Q \geq 0 \Rightarrow Q_2 \geq -Q'_2 = |Q'_2|$$

$$\Rightarrow \frac{W}{Q_2} \leq \frac{W}{|Q'_2|} \Rightarrow \underline{\eta_M \leq \eta_c}$$

Hvis M også er reversibel, og både M og C reverseres, gir 2. lov $Q'_2 \geq -Q_2 = |Q_2|$, dvs $\eta_M \geq \eta_c$!

$\Rightarrow \eta_M = \eta_c = 1 - T_1/T_2$ for alle reversible varmekraftmaskiner som virker mellom to varmereservoarer, T_1 og $T_2 > T_1$.

M bruker ikke nødvendigvis ideell gass

$\Rightarrow$ • ikke noe krav om ideell gass for å oppnå $\eta = 1 - T_1/T_2$

• kan definere absolutt temperatur ved

$$\frac{T_1}{T_2} = 1 - \eta = \left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| \quad (\text{"termodynamisk temperatur"})$$

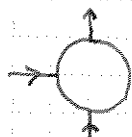
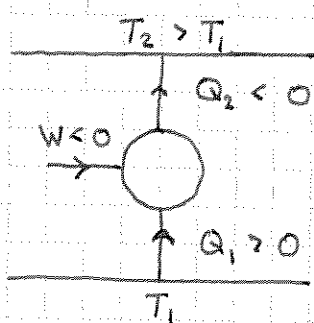
for vilkårlig reversibel varmekraftmaskin som virker mellom

T_1 og $T_2 > T_1$; mer generell def. enn

"gass-termometer ved konstant volum", $T_1/T_2 = p_1/p_2$

3.3. Varmepumpe, kjøleskap [LHL 16.3+4, YF 20.4]

= varmekraftmaskin i revers



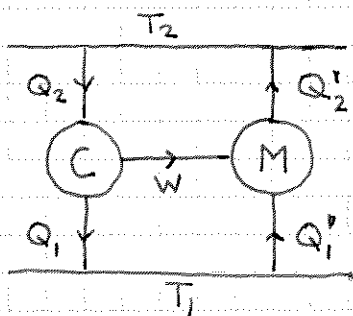
= system, arbeidssubstans;

typisk en væske (evt gass) som sirkulerer og kommer i kontakt med reservoarene 1 og 2 for hhv å ta opp og avgis varme

	Kjøleskap	Varmepumpe
1	inni kjøleskapet	utenfor huset
2	utenfor —	inni —
Virten.grad, effektfaktor	$\epsilon_K = (\text{varme ut av kjøleskap}) / (\text{tilført arbeid})$ $\Rightarrow \epsilon_K = \left \frac{Q_1}{W} \right $ $\leq \frac{T_1}{T_2 - T_1}$	$\epsilon_V = (\text{varme inn i huset}) / (\text{tilført arbeid})$ $\Rightarrow \epsilon_V = \left \frac{Q_2}{W} \right $ $\leq \frac{T_2}{T_2 - T_1}$

Teoretiske grenser for ϵ_K og ϵ_V :

(49)



2. lov : $|Q_2| - |Q_2'| \geq 0$

$|Q_1| - |Q_1'| \geq 0$

$\Rightarrow \left| \frac{Q_2}{W} \right| \geq \left| \frac{Q_2'}{W} \right|, \epsilon_V^C \geq \epsilon_V^M$

og $\left| \frac{Q_1}{W} \right| \geq \left| \frac{Q_1'}{W} \right|, \epsilon_K^C \geq \epsilon_K^M$

$\epsilon_V^C = \left| \frac{Q_2}{W} \right| = \eta_c^{-1} = \left(1 - T_1/T_2 \right)^{-1} = \frac{T_2}{T_2 - T_1}$

$\epsilon_K^C = \left| \frac{Q_1}{W} \right| = \frac{|Q_2| - |W|}{|W|} = \eta_c^{-1} - 1 = \frac{T_2}{T_2 - T_1} - \frac{T_2 - T_1}{T_2 - T_1} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$

$\Rightarrow \epsilon_K \leq \frac{T_1}{T_2 - T_1} \quad (0 < \epsilon_K < \infty)$

$\epsilon_V \leq \frac{T_2}{T_2 - T_1} \quad (\epsilon_V \geq 1, \text{ da } |Q_2'| \gg W \text{ ikke er noe problem i praksis})$

Eksempler, kommentarer:

- Luft-til-luft varmepumpe, $T_2 = 293 \text{ K}$ (20°C inne):

$\epsilon_V^C(T_1 = 0^\circ\text{C}) = 293/20 = 14.7$; $\epsilon_V^C(T_1 = -20^\circ\text{C}) = 293/40 = 7.4$

I praksis: $\epsilon_V \approx \epsilon_V^C/4$.

- Jordvarmepumpe: $T_1 \approx 5^\circ\text{C} = 278 \text{ K}$ (80-200 m under bakken, stabil!) $\Rightarrow \epsilon_V^C \approx 293/15 = 19.5$

- "Årsvarmefaktor": $\langle \epsilon_V \rangle$ gjennom året

- Kjøleskap: $T_1 = 4^\circ\text{C} = 277 \text{ K}$, $T_2 = 22^\circ\text{C} = 295 \text{ K}$

$\Rightarrow \epsilon_K^C = T_1/(T_2 - T_1) = 277/18 \approx 15$

$\Rightarrow |W| \geq |Q_1|/15$, så hvis varmeledning inn i kjøleskapet er f.eks. 1 kW, må vi (i snitt) bruke elektrisk effekt

på minst $(1000 \text{ W}/15) \approx 70 \text{ W}$.