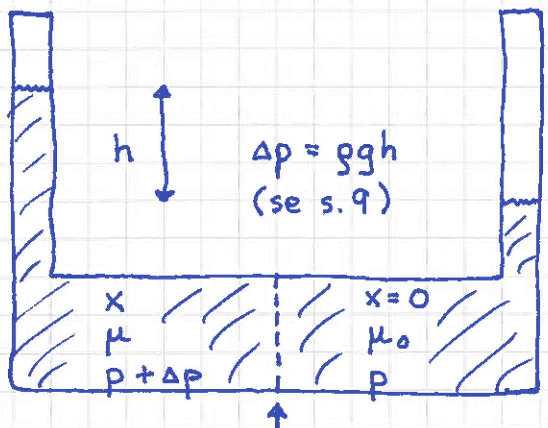
17.03.14

8.11 Osmose



Eks: Saltvann, molbrøk x pga salt (Na^+ og Cl^-), og ferskvann (x = 0).

membran, halvgjennomtrengelig (semipermeabel)

Eks: H_2O går gjennom, men ikke Na^+ og Cl^-

Likevekt for løsn.middelet (H_2O): $\mu(p+\Delta p, T, x) = \mu_0(p, T)$
($\Delta T = 0$)

Ideell blanding: $\mu(p+\Delta p, T, x) = \mu_0(p+\Delta p, T) + kT \ln(1-x)$

$$= \mu_0(p,T) + \Delta p \underbrace{(\partial \mu_0/\partial p)_T}_{= v \;(= V/N)} - kT x$$

$\Rightarrow \Delta p = kT x / v = kT (N_x/N)/(V/N) = kT N_x/V = RT n/V$

$$\boxed{\Delta p = \frac{nRT}{V}}$$

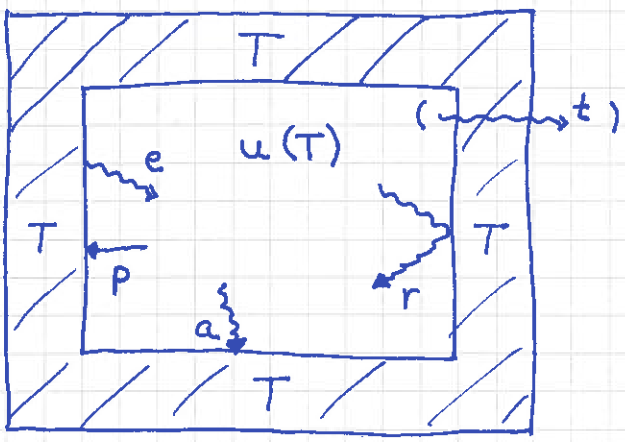
Osmotisk trykk med n mol stoff løst i volum V (van't Hoffs lov)

- Som ideell gass - trykk mot membranen.
- Saltkraftverk der ferskvann møter saltvann. (Sintef / Statkraft)
  Havvann: $n/V \approx 1.2$ mol/L $\Rightarrow \Delta p \approx 28$ atm ; $h \approx 290$ m
- Lage ferskvann av saltvann ; omvendt osmose
- Biologi ; cellevegg i dyr og planter er semipermeabel membran

Stråling [PCH 6.1, 9.9 (9.6)] [LHL 18.4] [YF 17.7]

Innledning

Hulrom i termisk likevekt:



- vibrerende (dvs akselererte) ladninger i veggene emitterer elektromagnetiske bølger som absorberes, reflekteres eller transmitteres: $r(\lambda) + a(\lambda) + t(\lambda) = 1$

- hulrommet fylles med e.m. energi $u(T) = U/V$ pr volumenhet; skal vise at $u(T) \sim T^4$

- strålingen / bølgene / fotonene utøver strålingstrykk p mot veggene; skal vise at $p = u/3$

- med trykk $p(T, V)$ kan arbeid tas ut, og 1. og 2. lov med påfølgende sammenhenger kan brukes

- svart legeme (idealisering): $\boxed{a = 1}$

- kjent fra elmag, bølgefysikk, spesiell rel. teori: $u(E, B)$, Maxwells ligninger, bølgeligning for $\vec{E}$ og $\vec{B}$, $v = c$ etc.

Termodynamikk

N fotoner i volum V, trykk mot vegg ⊥ x-aksen:

$$p = \frac{N}{V}\langle P_x v_x\rangle = \frac{1}{3}\frac{N}{V}\langle P\cdot v\rangle \quad ; \quad P = \text{fotonets impuls}$$

s. 32   isotropi

For fotoner: $v = c$, $E = Pc$ $(m=0)$

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

PCH 4.18: $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial p/\partial T)_V - p$

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

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

Dermed:

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

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

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

$$\ln u = 4\ln T + \text{konst.}$$

$$\boxed{u(T) = \alpha\cdot T^4} \quad \text{Stefan-Boltzmanns lov}$$

Entropi: $T\,dS = dU + p\,dV = u\,dV + V\,du + p\,dV$

$$du = 4\alpha T^3\,dT, \quad (u+p)\,dV = \frac{4}{3}u\,dV = \frac{4}{3}\alpha T^4\,dV$$

$$\Rightarrow dS = 4\alpha V T^2\,dT + \frac{4}{3}\alpha T^3\,dV$$

$$\Rightarrow \underline{S = \frac{4}{3}\alpha V T^3} \quad (+\text{ konstant})$$

$\Rightarrow$ Adiabatkurver: $VT^3 = \text{konst.}$ $\left(\Rightarrow V^{4/3}T^4 = \text{konst.} \Rightarrow V^{4/3}\cdot p = \text{konst.}\right)$

Gibbs fri energi og kjemisk potensial:

$$G = U + pV - TS = \alpha T^4 \cdot V + \tfrac{1}{3}\alpha T^4 \cdot V - T \cdot \tfrac{4}{3}\alpha T^3 V = 0$$

$$\mu = G/N = 0$$

Helmholtz fri energi:

$$F = U - TS = -\tfrac{1}{3}\alpha T^4 V \;; \quad \mu \overset{\text{(øving 9)}}{=} \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = 0$$

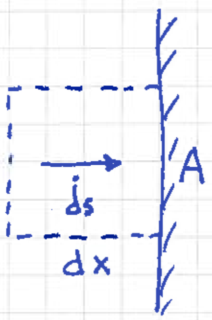
[$dF = dU - TdS - SdT = -p\,dV + \mu\,dN - S\,dT = 0$ for system i likevekt med gitt T og V $\Rightarrow \mu = (\partial F/\partial N)_{T,V} = 0$]

Strålingsemittans:

$j_s(T)$ = emittert energi pr flate- og tidsenhet

= absorbert —————— " ——————

(i termisk likevekt)

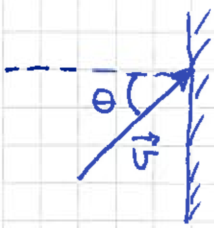


$$j_s = \left\langle \frac{1}{2}\,\frac{dU}{A\cdot dt} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2}\,\frac{u\,dV}{A\,dt} \right\rangle = \frac{1}{2}\left\langle \frac{u\,A\,dx}{A\,dt} \right\rangle$$

$$= \tfrac{1}{2}\,u\,\langle v_x \rangle$$

bare halvparten av fotonene går mot høyre

$(v_x = dx/dt)$



$$v_x = c \cdot \cos\theta$$

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

$0 \le \varphi \le 2\pi \;; \quad 0 \le \theta \le \frac{\pi}{2}$

$(v_x > 0)$

$$\Rightarrow \langle v_x \rangle = c \cdot \frac{2\pi \cdot \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta \, d\theta}{2\pi \cdot \int_0^{\pi/2} \sin\theta \, d\theta} = c \cdot \frac{\left|_0^{\pi/2} \left(\tfrac{1}{2}\sin^2\theta\right)\right.}{\left|_0^{\pi/2} (-\cos\theta)\right.} = \underline{\frac{c}{2}}$$

$$\Rightarrow \underline{j_s(T)} = \frac{c}{4}\,u(T) = \frac{c}{4}\,\alpha T^4 = \underline{\sigma T^4} \;; \quad \sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \ \mathrm{W/m^2K^4}$$

Frekvensfordelingen

Ønsker å bestemme bidraget til $u(T)$ fra ulike frekvenser:

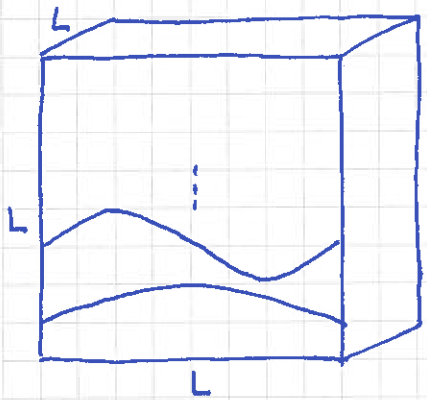
$$u(T) = \int du = \int_0^\infty df \, \frac{du}{df} = \int_0^\infty df \, \eta(f,T)$$

$$\eta(f,T) = \frac{du}{df} = \frac{d(U/V)}{df} = \frac{dN \langle E \rangle / V}{df} = \frac{\langle E \rangle}{V} \frac{dN}{df}$$

$\langle E \rangle$ = midlere energi pr tilstand ("svingemode") $= \frac{dU}{dN}$

dN = antall tilstander mellom f og $f + df$

$\frac{dN}{df}$ = tilstandstettheten ("density of states")



$V = L^3$

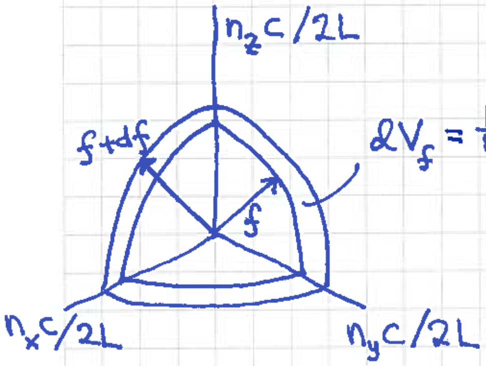
$k_i = \pi n_i / L$; $i = x, y, z$; $n_i = 1, 2, \ldots$

(stående bølger)

$k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$

$f = c/\lambda = ck/2\pi = \frac{c}{2L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$

$\Rightarrow$ mulige frekvenser (tilstander) gitt ved punkter i den ene oktanten i rom med akser $n_x c/2L$, $n_y c/2L$, $n_z c/2L$:



$dV_f = \frac{1}{8} \cdot 4\pi f^2 df$;

1 tilstand (frekvens) pr volum $(c/2L)^3$, og 2 uavh. polarisasjonsretninger pr frekvens

$$\Rightarrow \frac{dN}{dV_f} = \frac{2}{(c/2L)^3} \Rightarrow \frac{dN}{\frac{1}{2}\pi f^2 df} = \frac{16V}{c^3} \Rightarrow \boxed{\frac{dN}{df} = \frac{8\pi V f^2}{c^3}}$$

Midlere energi pr svingemode:

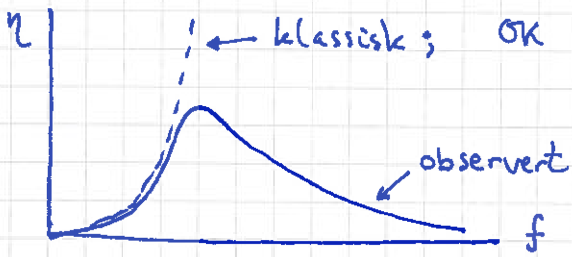
Klassisk: $u = u_E + u_B = \frac{1}{2}\varepsilon_0 E^2 + \frac{1}{2\mu_0} B^2$

$\Rightarrow \langle E \rangle = 2 \cdot \frac{1}{2} kT = kT$ (ekvipartisjonsprinsippet)

$\Rightarrow \eta(f,T) = kT \cdot 8\pi f^2 / c^3$

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

"Ultrafiolettkatastrofen"



Kvantemekanisk:

Plancks hypotese (1900): $E_j = j \cdot hf$; $j = 0, 1, 2, \ldots$

$h \simeq 6.6 \cdot 10^{-34}$ Js (Plancks konstant)

Stat. mek. gir nå (som harmonisk oscillator, se s 46)

$$\langle E \rangle = \frac{hf}{\exp(\beta hf) - 1} \qquad (\beta = 1/kT)$$

$$\Rightarrow \eta(f,T) = \frac{8\pi h}{c^3} \cdot \frac{f^3}{\exp(\beta hf) - 1}, \text{ som observert!}$$

$$\Rightarrow u(T) = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{f^3}{\exp(\beta hf) - 1} \, df \qquad z = \beta hf, \; df = dz/\beta h$$

$$= \frac{8\pi}{h^3 c^3 \beta^4} \underbrace{\int_0^\infty \frac{z^3 \, dz}{\exp(z) - 1}}_{= \pi^4/15} = \underline{\underline{\alpha \cdot T^4}}$$

med $\alpha = 8\pi^5 k^4 / 15 h^3 c^3 \simeq 7.56 \cdot 10^{-16}$ J/m$^3 \cdot$K^4

$$\Rightarrow j_s(T) = \frac{c\alpha}{4} T^4 = \underline{\underline{\sigma T^4}}$$ Stefan-Boltzmanns lov (og konstant)

med $\sigma = 2\pi^5 k^4 / 15 h^3 c^2 = 5.67 \cdot 10^{-8}\ W/m^2 \cdot K^4$

Klassisk grense: $kT \gg hf$, dvs $\beta hf \ll 1$

$$\Rightarrow \langle E \rangle \approx \frac{hf}{1 + \beta hf \ldots - 1} = \frac{1}{\beta} = \underline{kT} \quad ; \quad \text{OK!}$$

Frekvensfordelingen til $j_s(T)$:

$$j_s(T) = \int_0^\infty df\ \gamma(f,T)$$

$$\underline{\gamma(f,T)} = dj_s/df = \frac{c}{4}\eta(f,T) = \underline{\frac{2\pi h}{c^2}\frac{f^3}{\exp(\beta hf) - 1}}$$

(Plancks strålingslov)

Wiens forskyvningslov:

Maksimum for $\eta(f,T)$ [og for $\gamma(f,T)$] fra $\frac{d\eta}{df} = 0$

$\Rightarrow f_{max} \simeq 2.821\ kT/h \qquad (\approx 5.9 \cdot 10^{10}\ Hz/K \cdot T)$

Evt. med bølgelengdefordeling:

$$j_s(T) = \int_0^\infty d\lambda\ \xi(\lambda,T) \quad ; \quad \xi(\lambda,T) = \left|\frac{dj_s}{d\lambda}\right| = \frac{dj_s}{df}\cdot\left|\frac{df}{d\lambda}\right| = \gamma \cdot \frac{c}{\lambda^2}$$

$$= \frac{(2\pi h/\lambda^5) \cdot c^2}{\exp(\beta hc/\lambda) - 1}$$

Maksimal ξ når $d\xi/d\lambda = 0$

$\Rightarrow \lambda_{max} \simeq 0.2014\ hc/kT \qquad (\approx 2.898\ mm \cdot K/T)$

Eks: $\lambda_{max}(300\,K) \approx 10\ \mu m$ (IR-området)

$\lambda_{max}(5800\,K) \approx 0.5\ \mu m$ (synlige området)

10. Varmeledning og diffusjon [LHL 18, 14 ; YF 17]

Innledning:

Fenomen	Transport av...
Varmeledning	kinetisk energi (varme)
Diffusjon	partikler (masse)
Elektrisk ledningsevne	ladning

Transport skyldes gradienter.

Eks: Ohms lov, $\vec{j} = \sigma \vec{E} = -\sigma \nabla V$ (σ = elektr. ledn.evne)

Kan beskrives fenomenologisk, med empiriske transportkoeffisienter,

eller på mikroskopisk nivå, med transp. koeff. beregnet med f.eks. kinetisk gassteori. En sentral størrelse er da midlere fri veilengde ("mean free path").

Vi starter fenomenologisk (10.3, 10.6, 10.8, 10.4),

deretter mikroskopisk (10.1, 10.5, 10.7).