

Hovedtema :

I. Termodynamikk

[PCH 1-8 ; LHL 13, 15-17 ; YF 17, 19-20]

- teori for makroskopiske systemer (stort antall partikler)
- i (eller nær) termisk likevekt
- beskriver sammenheng mellom (relativt få) "termiske størrelser" som trykk p , temperatur T , (partikkel-) tetthet ρ (evt. volum V og antall partikler N ; $\rho = N/V$) osv.
- bygger på grunnleggende innsikt om varme, uttrykt i to lover:
 1. varme er en form for (overføring av) energi
 2. det er begrensninger for omsetting av varme til arbeid
- god, generell, gammel teori!
Einstein: "The only physical theory of universal content which will never be overthrown."

II. Kinetisk gasteori og Statistisk mekanikk

[PCH 9 ; LHL 14, 17 ; YF 18]

- teori basert på molekylenes bevegelse, samt eventuelle vekselvirkninger mellom molekylene (stat. mek.)
- gir grunnlag for mikroskopisk mekanisk forståelse av termodynamiske størrelser (p , T osv.) og ulike transportfenomener

III. Transportfenomener

(2)

[PCH 10; LHL 14,18; YF 17]

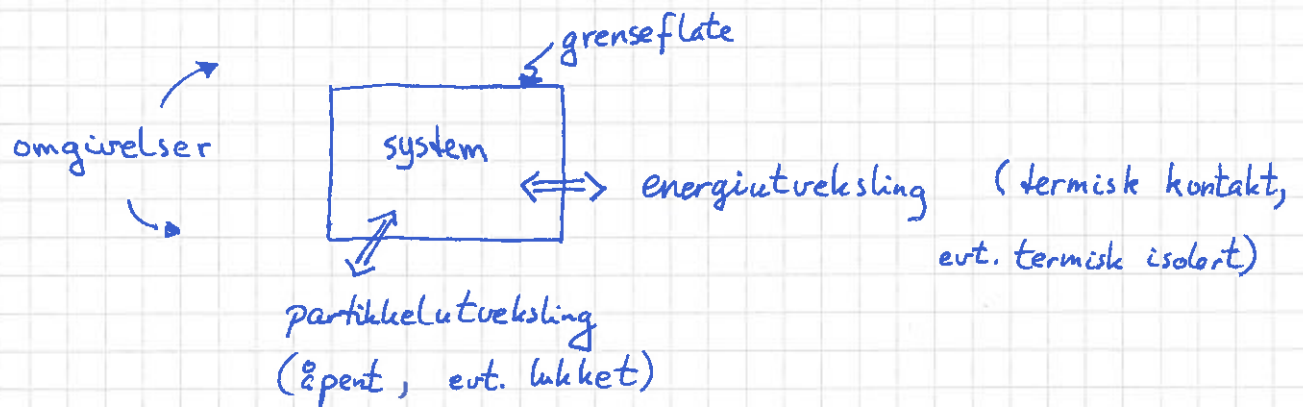
- energioverføring pga temperaturforskjeller ($\nabla T \neq 0$), i medier (via kollisjoner; varmeledning) men også i vakuum (via elektromagnetiske bølger; varmestråling)
- energioverføring pga strømming (konveksjon)
- partikkeltransport pga konsentrasjonsforskjeller ($\nabla \rho \neq 0$; diffusjon)

PCH

08.01.14

1. Grunnbegreper [LHL 13; YF 17,18]

1.1 System og omgivelser



Eks: Kaffekopp: termisk kontakt, åpen

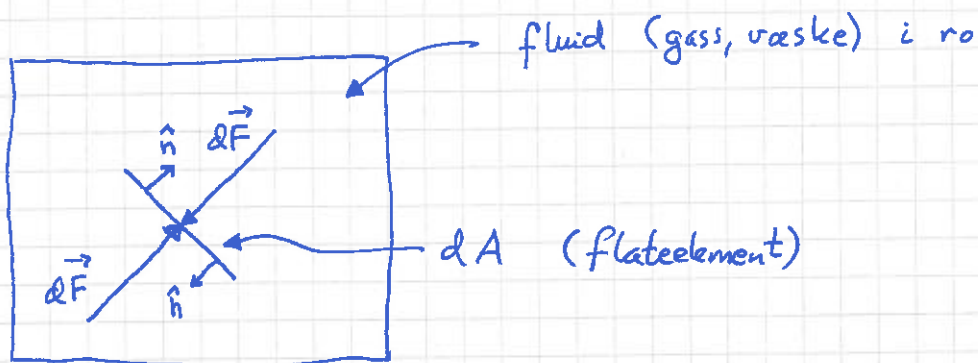
Termos ^m/bukk: —"— isolert, lukket

Vakuumpakket biff: —"— kontakt, —"—

Trykk

[LL 7.2, 8.1-8.4 ; YF 11.4, 12.2-12.3]

(3)



$\vec{dF} = -p \vec{dA} = -p \hat{n} dA = \text{kraft p\aa } dA \text{ fra}$
fluidet (p\aa den ene siden av dA); netto kraft
p\aa dA er null

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

trykket er en skalar størrelse, og isotropt, dvs
uavh. av dA 's orientering

[Kommentar: Har mer generelt $\vec{F} = \sigma \vec{A}$, der σ er den
s\aa kalte stresstensoren, generelt med b\aa de diagonale og
ikke-diagonale elementer, sistnevnte ved f.eks. visk\o se
str\o mninger. Men i likevekt er σ diagonal, og
prop. med enhetstensoren, dvs

$$\sigma = -p \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$

der $p = \text{det hydrostatiske trykket.}$

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

Andre enheter:

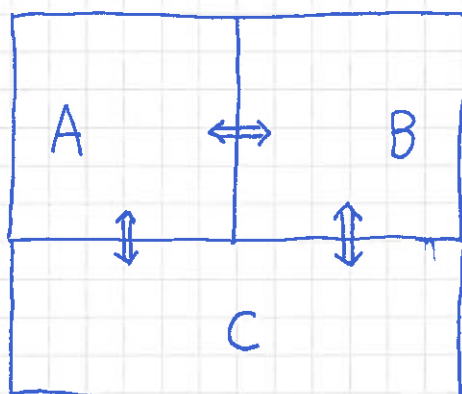
$$1 \text{ atm} \approx 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1.01325 \text{ bar}$$

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

$$1 \text{ psi} = 1 \text{ pund (0.454 kg)} \text{ pr kvadrattomme (25.4}^2 \text{ mm}^2)$$

1.2 Temperatur og termisk likevekt [LHL 13.1; YF 17.1]

④



$\rightleftharpoons$: termisk kontakt,
ders systemene kan
utveksle energi

- hvis det ikke er netto energistrøm mellom A og B, er A og B i termisk likevekt
- A og B har da like temperatur, $T_A = T_B$
- hvis A er i term. likevekt med B, og B er i term. likevekt med C, er også A i term. likevekt med C, og $T_A = T_B = T_C$ (termodynamikkens 0. lov)

Temp. T måles med termometer, via andre fysiske størrelser:

- væskevolum ($\text{økt } T \Rightarrow \text{økt volum; som regel!}$)
- gasstrykk ($\text{økt } T \Rightarrow \text{økt } p$)
- lengde av fast stoff ($\text{økt } T \Rightarrow \text{økt } L$)
- elektrisk motstand ($\text{økt } T \Rightarrow \text{økt } R \text{ i metall}$)

Kalibrering av T a la Celsius (m.fl.):

$T(\text{H}_2\text{O fryser ved } p = 1 \text{ atm}) = 0^\circ\text{C}$

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

Måling av $p(T)$ for fortynnede gasser:

(5)



Dvs: Vi måler p prop. med T og $p = 0$ for T ekstrapolert til -273.15°C

Dvs: $p(T) = A \cdot T$, med absolutt temperatur T målt i K (kelvin), slik at $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15$

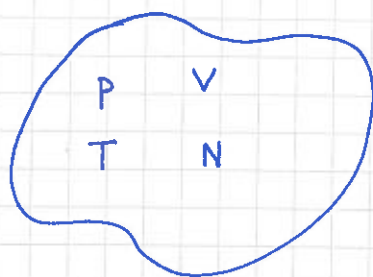
Referanse siden 1954:

Vannets trippelpunkt (P_t, T_t) , dvs der is, vann og vandamp kan eksistere i termisk likevekt med hverandre, er (eksakt)

$$P_t = 611.73 \text{ Pa} \quad \text{og} \quad T_t = 273.16 \text{ K} = 0.01^\circ\text{C}$$

(Merk at P_t er partialtrykket som utøves av vannmolekylene i (f.eks) lufta.)

1.3 Tilstandsvariable og tilstandsligninger [LHL 13.3; YF 18.1] (6)



Makroskopisk system i termisk likevekt er i tilstand beskrevet ved tilstandsvariable p , T , V , ρ ($= N/V$) osv.

Ekstensiv variable er mengdeproporsjonale:



Intensiv variable er mengdeuavhengige:



Tilstandsligning: sammenheng mellom tilstandsvariable,

$$\text{generelt } f(p, V, T) = 0,$$

dersom 2 variable er nok for å

spesifisere tilstanden (for gitt stoffmengde)

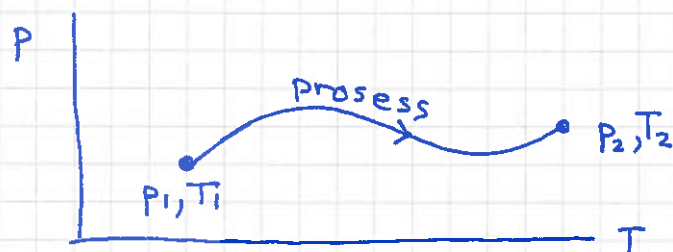
Med p og T som variable er $V = V(p, T)$

— p og V — $T = T(p, V)$

— V og T — $p = p(V, T)$

Tilst.ligninger kan (i enkelte tilfeller) beregnes fra en mikroskopisk modell, evt. fastlagges eksperimentelt.

Termodynamisk prosess : endring i tilstandsvariable



13.01.14

1.4 Ideell gass

[LHL 13.3; YF 18.1]

$$pV = nRT$$

Tilst.lign. for ideell gass; god tilnærming for fortynnede gasser

n = antall mol ; $1 \text{ mol} \approx 6.02 \cdot 10^{23}$ molekyler

$R \approx 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ = (den molare) gasskonstanten

n mol tilsvarer $N = n N_A$ molekyler,

$N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ = Avogadros tall

$$\Rightarrow pV = N \cdot \frac{R}{N_A} \cdot T = NkT$$

med $k = R/N_A \approx 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ = Boltzmanns konstant

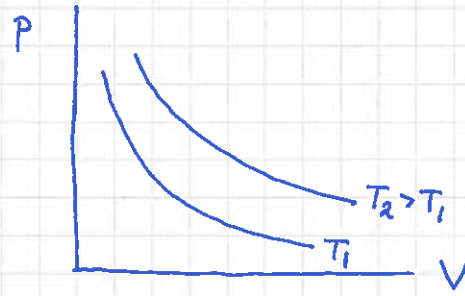
$$\Rightarrow p = \frac{N}{V} kT = g kT ; g = \frac{N}{V} = \text{partikkeltettheten}$$

$$\Rightarrow g = \frac{1}{kT} \cdot p = \beta p ; \beta = \frac{1}{kT}$$

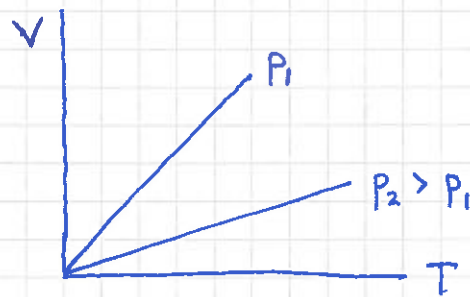
Senere skal vi utlede tilst.lign. for ideell gass med kinetisk gassteori.

(8)

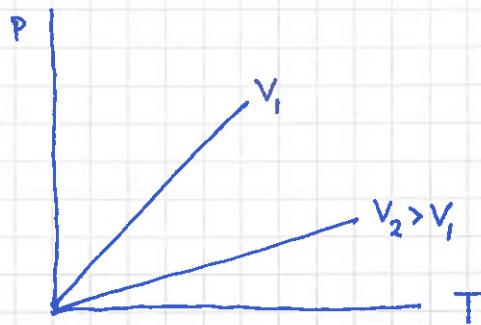
Isoterm : $T = \text{konstant} \Rightarrow p = \frac{\text{konst.}}{V}$ (ideell gas)



Isobar : $p = \text{konstant} \Rightarrow V = \text{konst.} \cdot T$



Isokor : $V = \text{konstant} \Rightarrow p = \text{konst.} \cdot T$



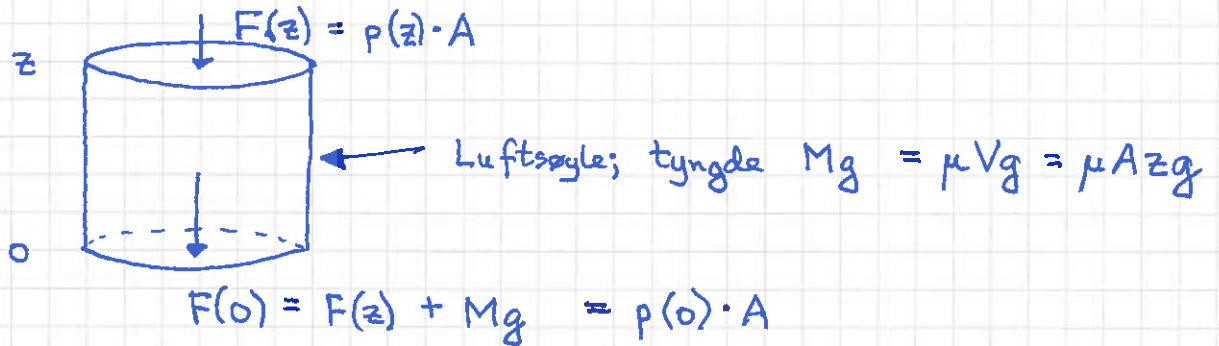
Eksempler

⑨

Eks 1: Hvordan varier lufttrykket med høyden over bakken?

Løsn:

Antar først små høyder $z \Rightarrow$ massetetthet μ og tyngdens akselerasjon g tilnærmet konstant



$$\Rightarrow p(z) A + \mu A z g = p(0) A$$

$$\Rightarrow \underline{p(z) = p(0) - \mu g z}$$

[Gjelder også i væsker, og gir f.eks. trykkøkning som funksjon av dybden ($z < 0$) under overflaten.]

På differensiell form: $\frac{dp}{dz} = -\mu g$ [Øving 1]

Anta ideell gass: $pV = nRT$

$$\Rightarrow \mu = nm/V = pm/RT; \quad m = \text{midlere molare masse}$$

$$\text{Dermed: } dp/p = -(mg/RT) dz$$

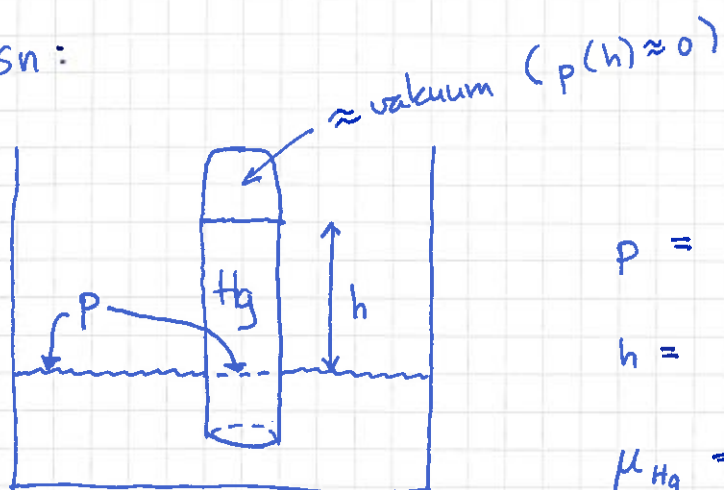
som med f.eks. kjent $p(0) = p_0$ gir

$$p(z) = p_0 \exp \left\{ - \int_0^z \frac{mg}{RT} dz \right\}$$

Løses analytisk eller numerisk, etter behov.

Eks 2: Hva er 1 atm i mmHg? Og i mmH₂O? (10)

Løsn:



$$p = \rho g h$$

$$h = p / \rho g$$

$$\rho_{\text{Hg}} = 13.6 \text{ g/cm}^3 = 13.6 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

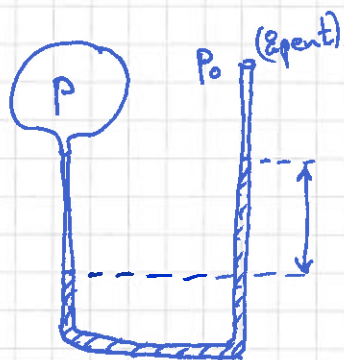
$$\Rightarrow h_{\text{Hg}} (1 \text{ atm}) = \frac{1.013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2}{13.6 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3 \cdot 9.81 \text{ m/s}^2} \approx 0.760 \text{ m} = \underline{760 \text{ mm}}$$

Med vann:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 10^3 \text{ kg/m}^3 \Rightarrow h_{\text{H}_2\text{O}} (1 \text{ atm}) = 0.76 \text{ m} \cdot 13.6 \approx \underline{10.3 \text{ m}}$$

[som da blir max høydeforskjell for pumping av vann med ei sugepumpe; $p_{\text{min}} = 0$]

Eks 3: Hva er trykket i en oppblåst ballong?



$$h \sim 25 \text{ cm} \Rightarrow p - p_0 \sim 10^3 \cdot 9.8 \cdot 0.25 \text{ Pa}$$

$$\sim 2500 \text{ Pa}$$

$$\sim 0.025 \text{ atm}$$

1.5 Målbare koeffisienter [LHL 13.2; YF 17.4]

(11)

Eks: Hva blir relativ volumendring, $\Delta V/V$, som følge av temp.ending ΔT , målt ved $p = \text{konst.}$?

Volumutvidelseskoeffisient

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

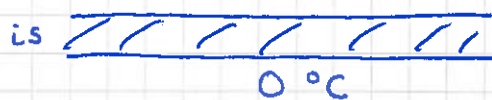
Eks1: $\alpha_V(\text{glass}) = 2.7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \ll \alpha_V(\text{etanol}) \approx 10^{-3} \text{ K}^{-1}$

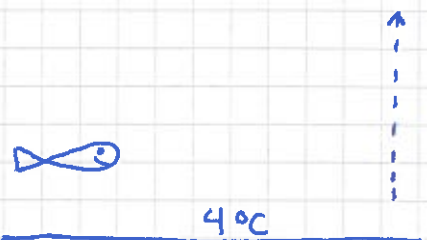
$\Rightarrow$ spritsøylen stiger i termometeret når det blir varmere

Eks 2: $\alpha_V(\text{H}_2\text{O}) < 0$ for $0^\circ\text{C} < T < 4^\circ\text{C}$

$\Rightarrow \rho_{\text{H}_2\text{O}}(4^\circ\text{C}) > \rho_{\text{H}_2\text{O}}(0^\circ\text{C})$
(0.999973 kg/L) (0.999841 kg/L)

$\Rightarrow$ innsjøer fryser ikke til bunns

is 
0°C


4°C

Mikroskopisk forklaring: Åpen (Romsig) krystallstruktur i is delvis intakt i vann opp til 4°C .

Lengdeutvidelseskoeffisient

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p ; \text{ kun relevant for faste stoffer}$$

For kloss med sidekanter L er $V = L^3$, dvs $L = V^{1/3}$

$$\Rightarrow \underline{\alpha_L} = V^{-1/3} \cdot \frac{1}{3} V^{1/3-1} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \underline{\frac{1}{3} \alpha_V}$$

Trykk-koeffisient

$$\alpha_p = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Isoterm kompressibilitet

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$[\Delta p > 0 \Rightarrow \Delta V < 0 \Rightarrow \kappa_T > 0]$$

Bulkmodulen

$$B = 1/\kappa_T$$

$$[B > 0]$$

alltid (?)

$$\text{Eks: } \kappa_T (\text{H}_2\text{O}) \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$$

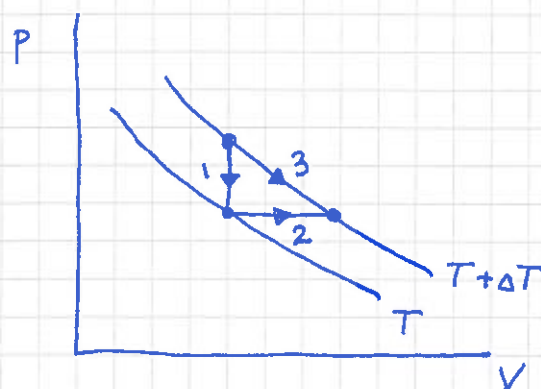
$\Rightarrow$ inkompressibel, med god tilnærming!

(gjelder de fleste væsker og faste stoffer)

Eks: Vis at $\alpha_p \cdot \beta_T / \alpha_V = p^{-1}$

(13)

Løsn:



langs 1: $-\Delta p = p \alpha_p \Delta T$ ($\Delta p < 0$)

langs 2: $\Delta V = V \alpha_V \Delta T$ ($\Delta V > 0$)

langs 3: $\Delta p = -\Delta V / V \beta_T$ (isoterm)

Fra 1 og 2: $-\frac{\Delta p}{\Delta V} = \frac{p \alpha_p}{V \alpha_V} \Rightarrow \frac{p \alpha_p}{V \alpha_V} = \frac{1}{V \beta_T}$

Fra 3: $-\frac{\Delta p}{\Delta V} = \frac{1}{V \beta_T} \Rightarrow \frac{\alpha_p \beta_T}{\alpha_V} = p^{-1}$

For ideell gass er:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{p} \right) = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}$$

$$\alpha_p = \frac{1}{p} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{V} \right) = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}$$

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{nRT}{p} \right) = \frac{nRT}{p^2 V} = \frac{1}{p}$$

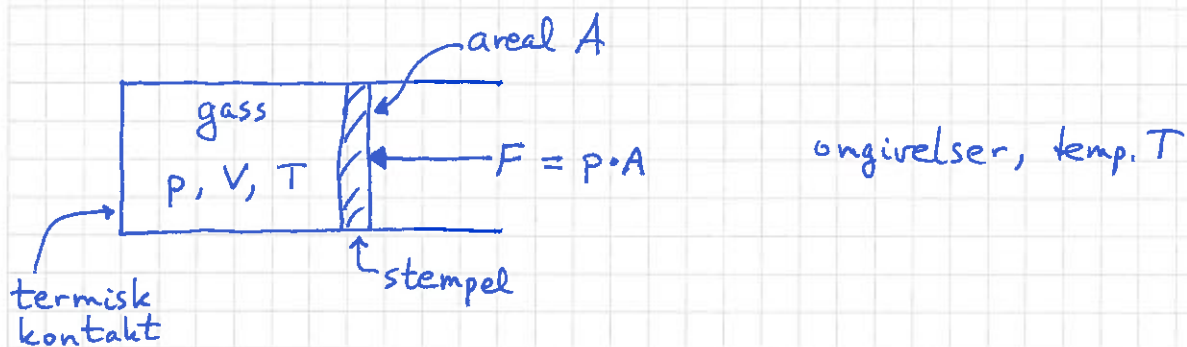
$\Rightarrow \alpha_p \beta_T / \alpha_V = 1/p$ (som altså gjelder generelt)

Måling av disse koeffisientene for et gitt stoff fastlegger sammenhengen mellom tilstandsvariablene, dvs stoffets tilstandsligning.

2.1 Reversible prosesser [LHL 13,3,13,7; YF 20.1]

= prosesser som kan reverseres / kjøres baklengs, slik at system og omgivelser returnerer til starttilstanden

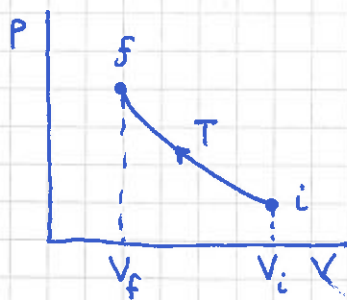
Eks: Langsom isoterm kompresjon



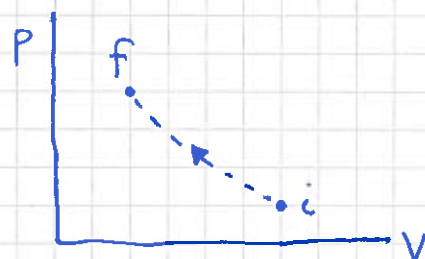
Reversibel dersom F økes "uendelig langsomt" fra $F_i = p_i A$ til $F_f = p_f A$, slik at gassen har veldefinert p , V og T hele tiden, samt at dissipative effekter kan neglisjeres (friksjon, turbulens).

Umulig i praksis ($\Rightarrow$ alle reelle prosesser er irreversible), men kan være god tilnærming!

Kurve i likereksdiagram $\hat{=}$ reversibel prosess:



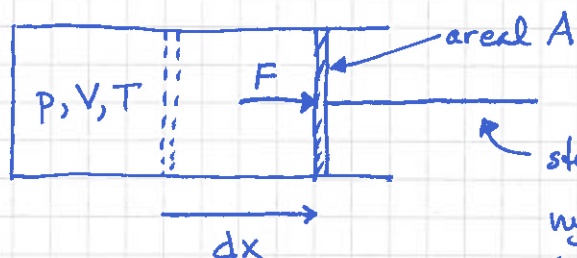
Stiplet kurve for irrev. prosess:



(ikke veldefinert p, T underveis)

Arbeid er energioverføring mellom system og omgivelser som ikke skyldes temperaturforskjeller.

Standardeksempel i termodynamikk:



stempel koblet til omgivelsene slik at nyttig arbeid kan utføres av gassen (=systemet)

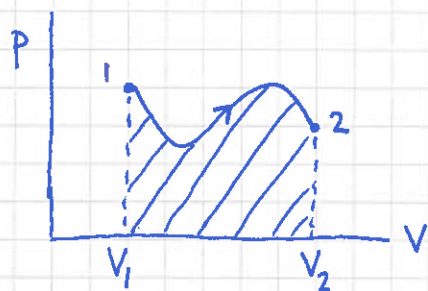
$$dW = F \cdot dx = p \cdot A \cdot \frac{dV}{A} = p \cdot dV$$

= arbeid utført av systemet på omgivelsene

Fortegnsvalg: $dW > 0 \Rightarrow$ systemet gjør arbeid på omgiv. ($dV > 0$)

Reversibelt arbeid fordrer langsom volumendring, og dermed ytre trykk som (nesten) balanserer p

For vilkårlig reversibel prosess:



$$W = \int_1^2 dW = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV$$

= areal under kurven $p(V)$

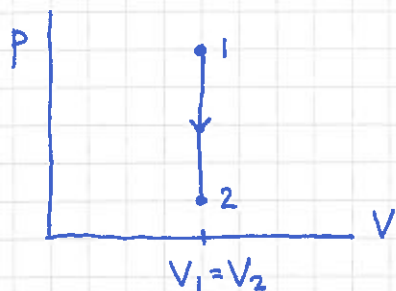
Ulike veier fra 1 til 2 $\Rightarrow$ ulike arbeid W

$\Rightarrow W$ kan ikke være en tilstandsfunksjon, og dW er ikke et totalt differensial $\Rightarrow$ skriver gjerne $\oint dW$, og $\oint dW \neq 0$.

Arbeid i ulike reversible prosesser:

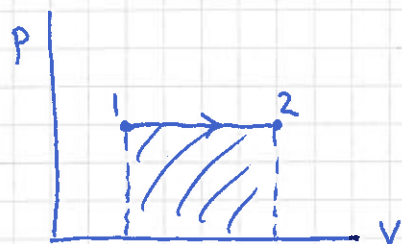
(16)

Isokor prosess:



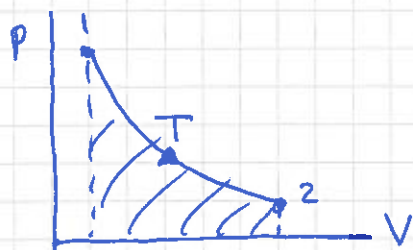
$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \underline{\underline{0}}$$

Isobar prosess:



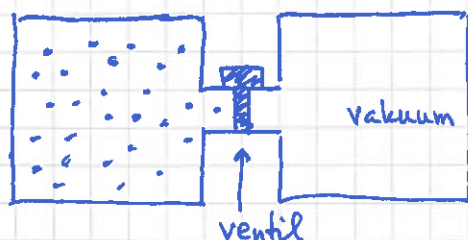
$$W = p \int_{V_1}^{V_2} dV = \underline{\underline{p \cdot (V_2 - V_1)}}$$

Isoterm prosess, med ideell gass:



$$p(V) = nRT/V$$
$$\Rightarrow W = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \underline{\underline{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}}$$

Hva med fri ekspansjon?



ventilen
åpnes



Her er $p > 0$ og $V_2 > V_1$ slik at $\int p dV > 0$, men irreversibel prosess, så $dW = p dV$ kan ikke brukes!
(Og $W = 0$.)

2.3 Indre energi [LHL 13.6; YF 19.4 + 19.6]

(17)



U = indre energi = summen av molekylene kinetiske og potensielle energi (pga innbyrdes vekselvirkning)

Indre kinetisk energi E_k avh. av molekylene hastigheter, og dermed temperaturen T (som vi snart skal se).

Indre potensiell energi E_p avh. av avstanden mellom molekylene, og dermed systemets volum V .

$\Rightarrow$ generelt er $U = U(T, V)$

Ideell gass: $E_p = 0 \Rightarrow U$ avh. av $V \Rightarrow U = U(T)$

Punktpartikler: $E_k = E_k^{\text{trans}}$

Molekyler med indre frihetsgrader:

$$E_k = E_k^{\text{trans}} + E_k^{\text{rot}} + E_k^{\text{vib}}$$



translasjon



rotasjon



vibrasjon

Før gitt p og T er U prop. med N , dvs ekstensiv størrelse.
[$u = U/N$ = indre energi pr molekyl, er intensiv størrelse]

U er tilstandsfunksjon $\Rightarrow dU$ er totalt differensial, og $\oint dU = 0$.

20.01.14

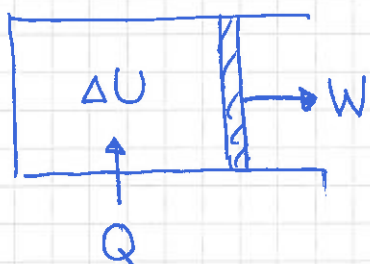
2.4 Varmer og 1. lov [LHL 15; YF 19.4]

(18)

1. lov: Varmer er energitransport pga temperaturforskjeller

(F.eks. varmeledning og stråling.)

Siden andre former for energioverføring er arbeid, har vi pga energibevarelse:



$$Q = \Delta U + W$$

↑ ↑ ↑
tilført varme endring i indre energi utført arbeid

For små endringer:

$$dQ = dU + dW$$

ders Q (og W) er prosessvariable, ikke tilstandsfunksjoner, og dQ (og dW) er ikke totale differensialer

Enheter: $[U] = [Q] = [W] = \text{J}$ (SI)

Mye brukt (spesielt for varme):

$$\begin{aligned} 1 \text{ cal (kalori)} &= \text{energimengde som øker } T \text{ fra } 14.5 \text{ til } 15.5^\circ\text{C} \\ &\quad \text{i } 1 \text{ gram } \text{H}_2\text{O} \text{ ved } p = 1 \text{ atm.} \\ &= 4.184 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\text{Kjemihere: } 1 \text{ kcal/mol} = 1000 \cdot 4.184 \text{ J} / N_A \approx 6.95 \cdot 10^{-21} \text{ J} \approx 43.4 \text{ meV}$$

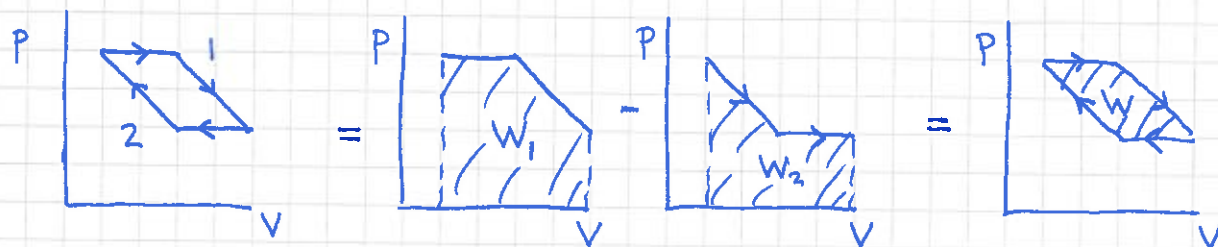
(pr partikkel)

2.5 Kretsprosesser. Adiabatiske prosesser [LHL 15.1; YF 19.4+19.5] (19)

En kretsprosess starter og ender i samme tilstand.

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

Arbeid pr syklus = omsluttet areal i pV -planet:



Omløp med klokka $\Rightarrow W > 0$; positivt arbeid utført av systemet

En adiabatisk prosess er en prosess der varme ikke utveksles mellom system og omgivelser, $Q = 0$.

1. lov gir da: $\Delta U = -W$

2.6 Varmekapasitet [LHL 15.2; YF 17.5, 19.7]

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

$\Rightarrow \Delta Q = C \Delta T$, dvs at legeme med stor varmekapasitet

C krever stor varmemengde ΔQ tilført for å gi ønsket ΔT

Siden dQ avhenger av prosessen (dvs hvordan varme tilføres), må også C avhenge av prosessen.

Med $V = \text{konst}$:

(20)

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (\text{da } dW = 0)$$

Med $p = \text{konst}$:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{dU + p dV}{dT} \right)_p \quad \left(\begin{array}{l} \text{hvis reversibelt arbeid} \\ dW = p dV \end{array} \right)$$

- Kan ha $dV/dT < 0$ (jf vann!), men har alltid $C_p > C_V$
- Enhet: $[C] = J/K$
- C er prop. med stoffmengden (N , evt. massen M)
 $\Rightarrow$ hensiktsmessig med spesifikk varmekapasitet:

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

$$c_m = C/n = \text{---"---} \text{ mol} \quad (J/mol \cdot K) \\ (= \text{molar varmekap.})$$

$$\underline{2.7 \quad C_p - C_V}$$

[LHL 15.2 ; YF 19.7]

$$dQ = dU + p dV \quad (\text{1. lov med rev. arbeid } dW = p dV)$$

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

$$\Rightarrow \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \left(\text{da } \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right)$$

ders:

$$\boxed{C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} \quad \left(\begin{array}{l} \text{gjelder} \\ \text{generelt} \end{array} \right)$$

Væsker, faste stoffer: $\partial V / \partial T$ liten $\Rightarrow C_p \approx C_v$ (21)

Gasser: $\partial V / \partial T$ "betydelig"

Ideell gass: $\partial U / \partial V = 0$, $\partial V / \partial T = \partial (nRT/p) / \partial T = \frac{nR}{p} = \frac{V}{T}$

$$\Rightarrow C_p - C_v = nR ; \quad c_{pm} - c_{vm} = R$$

Exp, reelle gasser (wikipedia): (25°C, 1 atm)

	(J/mol·K)		
	C_{pm}	C_{vm}	$C_{pm} - C_{vm}$
Ar	20.786	12.472	8.314
He	20.786	12.472	8.314
Ne	20.786	12.472	8.314
N ₂	29.12	20.8	8.32
O ₂	29.38	21.0	8.38
CO ₂	36.94	28.46	8.48
Væddamp, 100°C	37.47	28.03	9.44

Dvs: Atomære gasser: $C_{vm} \approx \frac{3}{2} R$

2-atomige " " : $C_{vm} \approx \frac{5}{2} R$

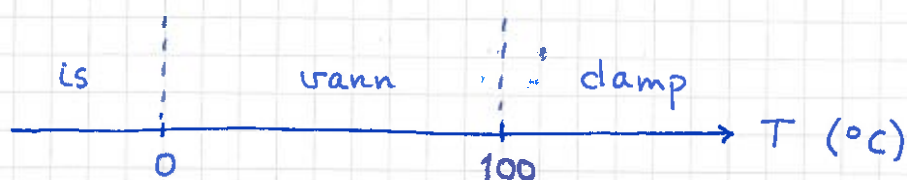
Exp, metaller (wikipedia): ($C_v \approx C_p$)

	C_{pm} (J/mol·K)
Al	24.2
Cu	24.5
Au	25.4
Fe	25.1
Mg	24.9

Dvs: $C_m \approx 3R$

(Dulong-Petits lov, 1819)

Faseoverganger, f.eks. H_2O :

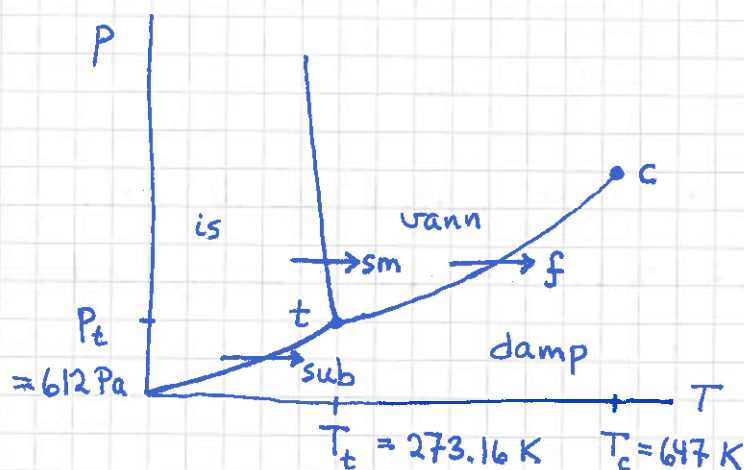


Smelting: $\text{Is, } 0^\circ\text{C} \xrightarrow{\Delta Q} \text{Is + vann, } 0^\circ\text{C}$

Fordamping: $\text{Vann, } 100^\circ\text{C} \xrightarrow{\Delta Q} \text{Vann + damp, } 100^\circ\text{C}$

Sublimasjon: $\text{Is} \xrightarrow{\Delta Q} \text{Is + damp}$ (kalde, og tørre omgivelser)

Fasediagram i (p, T) -planet for H_2O :



t = trippelpunkt

c = kritisk punkt

sm : smelting

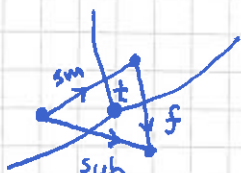
f : fordamping

sub : sublimasjon

(NB: p = partialtrykket pga H_2O)

Nær trippelpunktet:

$L_{sm} \approx 80 \text{ cal/g}$	(smeltevarme)	} Fellesbetegnelse: <u>Latent varme</u>
$L_f \approx 598 \text{ --}$	(fordampingsvarme)	
$L_{sub} \approx 678 \text{ --}$	(sublimasjonsvarme)	

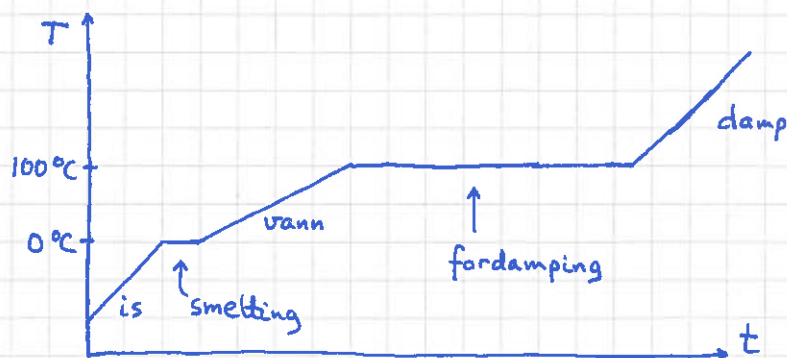


$$L_{sub} = L_{sm} + L_f$$

Eks: Hva blir $T(t)$ når tilført varme pr tidsenhet, $\dot{Q}/dt$, er konstant? (Start med is.)

(23)

Løsn:



$$C_{is} \approx C_{damp} \approx \frac{1}{2} C_{vann}$$

22.01.14

Hva går latent varme med til?

- Arbeid mot ytre trykk (f , sub; $\Delta V_{sm} \approx 0$)
- Øke avstand mellom molekyler, dvs øke indre potensiell energi. (Konstant $T \Rightarrow$ uendret indre kinetisk energi.)

2.9 Adiabatiske prosesser

[LHL 15.3; YF 19.8]

Ser på ideell gass og $\dot{Q} = 0$: $0 = dU + \dot{W}$ (1. lov)

Anta reversibelt arbeid: $\dot{W} = p \cdot dV = nRT dV/V$

Fra s. 21: $nR = C_p - C_v$

Fra s. 20: $dU = C_v dT$

Adiabatkonstanten: $\gamma \stackrel{\text{def}}{=} C_p / C_v$ ($\gamma > 1$)

$$\Rightarrow 0 = C_v dT + \underbrace{(C_p - C_v)}_{= (\gamma - 1) C_v} T dV/V$$

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

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

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

$$T = pV/nR = \text{konst.} \cdot pV$$

$$\Rightarrow pV \cdot V^{\gamma-1} = \text{konst.} \Rightarrow p \cdot V^{\gamma} = \text{konst.}$$

$$V = nRT/p = \text{konst.} \cdot T/p$$

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

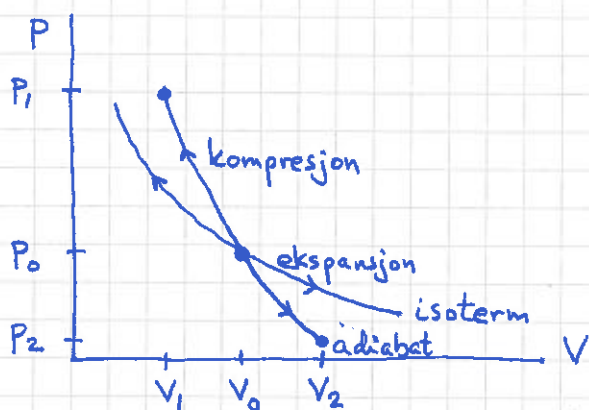
$$\Rightarrow [p^{1-\gamma} T^{\gamma}]^{\frac{1}{1-\gamma}} = \text{konst.} \Rightarrow p \cdot T^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = p \cdot T^{-\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \text{konst.}$$

Oppsummert:

$TV^{\gamma-1} = \text{konst.}$	$pV^{\gamma} = \text{konst.}$	$pT^{-\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \text{konst.}$
---------------------------------	-------------------------------	---

Adiabat,
ideell gass

Adiabat, $pV^{\gamma} = \text{konst.}$, er brattere enn isoterm, $pV = \text{konst.}$, for ideell gass, siden $\gamma > 1$:



$$p_0 V_0^{\gamma} = p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma} = p V^{\gamma}$$

$$\Rightarrow p(V) = p_0 V_0^{\gamma} \cdot V^{-\gamma}$$

Arbeid γ /adiabatisk utvidelse:

$$W = p_0 V_0^{\gamma} \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = p_0 V_0^{\gamma} \frac{V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma}$$

$$= \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-\gamma} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma-1} \quad (> 0)$$

$$\Rightarrow W = \frac{nR \overbrace{(T_1 - T_2)}^{-\Delta T}}{\underbrace{(C_p - C_v)}_{nR} / C_v} = -C_v \Delta T = -\Delta U$$

$$\Rightarrow \Delta U + W = 0 ; \quad \text{OK : 1. lov med } Q=0$$

"Kreasjon" i omgivelser med konstant trykk p :



U = legemets energi

pV = arbeid mot ytre trykk p for å få plass til legemet

Påkrevd energi: $U + pV \stackrel{\text{def}}{=} H = \text{systemets entalpi}$
(en tilstandsfunksjon)

$$dH = d(U + pV) = dU + p dV + V dp = \delta Q + V dp$$

$$\Rightarrow \delta Q = dH - V dp \quad \text{eller} \quad \delta Q = dU + p dV, \quad \text{varianter av 1. lov}$$

Hvis $p = \text{konst}$: $\delta Q = dH$

Hvis $V = \text{konst}$: $\delta Q = dU$

$$\Rightarrow C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (\text{med } H = H(T, p))$$

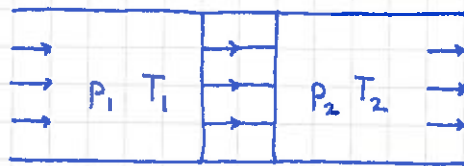
$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (\text{med } U = U(T, v))$$

Dvs: Hvis $p = \text{konst.}$ og bare " $p dV$ -arbeid",
så er $\Delta Q = \Delta H$. Typisk situasjonen i
mange eksperimenter, spesielt innen kjemi
 $\Rightarrow$ symbol H for "heat"

2.11 Joule-Thomson-effekten [LHL 17.8]

(26)

Viktig element i et (vanlig kompressor-) kjøleskap:



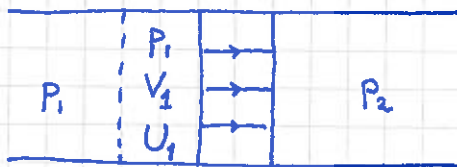
porøs plugg
(dyse; "nozzle")

Irreversibelt trykkfall,

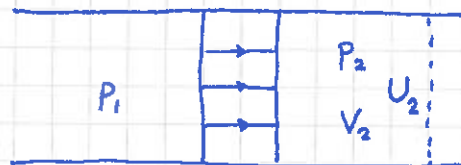
$\Delta p = p_2 - p_1 < 0$, når
fluid presses gjennom dyse.

(Og helst avkjøling, $T_2 < T_1$!)

Anta adiabatisk prosess og se på fluid med volum V_1 som
utvides til volum V_2 på høyre side:



starttilstand



slutt-tilstand

Arbeid utført av fluidet:

$$W = \int_{V_1}^0 P_1 dV + \int_0^{V_2} P_2 dV = -P_1 V_1 + P_2 V_2$$

Endring i indre energi:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$\stackrel{1. lov}{\Rightarrow} 0 = Q = \Delta U + W = U_2 - U_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1$$

$$\Rightarrow U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$$

$$\Rightarrow H_2 = H_1, \text{ dvs } \underline{\text{isentalpisk}} \text{ prosess}$$

Endring i T : $[H = H(T, p) \Rightarrow T = T(p, H) \text{ og } p = p(T, H)]$ (27)

$$\begin{aligned} dT &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H dp + \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p dH \\ &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H dp \quad (dH=0; \text{ isentalpisk}) \end{aligned}$$

Joule-Thomson - koeffisienten: $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$

$\Rightarrow$ avkjøling ($dT < 0$) ved trykkreduksjon ($dp < 0$)
dersom $\mu_{JT} > 0$

Eks: Er ideell gass egnet som kjølemedium i kjøleskap
basert på Joule-Thomson - prosessen?

Løsn: $-1 = \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H}_{\mu_{JT}} \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T}_{C_p} \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}_{C_p}$ (syklisk regel, se øving 2)

$$\Rightarrow \mu_{JT} = -C_p^{-1} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \underbrace{\left(\frac{\partial U(T)}{\partial p}\right)_T}_{=0} + \left(\frac{\partial}{\partial p} (p \cdot V(p, T))\right)_T$$

$$= V + p \cdot \frac{\partial V}{\partial p}$$

$$\frac{\partial V}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{nRT}{p}\right) = -\frac{nRT}{p^2} = -\frac{V}{p}$$

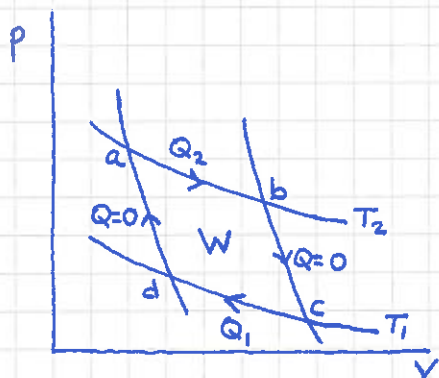
$$= V + p \cdot \left(-\frac{V}{p}\right)$$

$$= 0$$

$\Rightarrow \underline{\mu_{JT} = 0}$ for ideell gass, uegnet, gir $\Delta T = 0$.

[Reelle fluider har $\mu_{JT} > 0$ for lave T ; mer senere og på lab.]

Reversibel kretsprosess:



ab: isoterm, T_2 , $\Delta V > 0$, $Q_2 > 0$

bc: adiabat, fra T_2 til T_1 , $\Delta V > 0$

cd: isoterm, T_1 , $\Delta V < 0$, $Q_1 < 0$

da: adiabat, fra T_1 til T_2 , $\Delta V < 0$

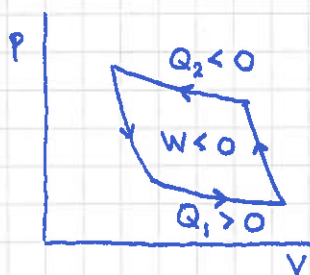
Virkningsgrad for varmekraftmaskin:

$$\eta = \text{nytte} / \text{kostnad} = \text{netto utført arbeid} / \text{tilført varme} \\ = W / Q_2$$

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

$$\Rightarrow \eta = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| < 1$$

Virkn.grad (evt. effektfaktor) for kjøleskap og varmepumpe:



T_1 : i kjøleskapet / utenfor huset

T_2 : utenfor — / inni —

$$\varepsilon_K = \frac{\text{varme ut av kjøleskap}}{\text{tilført arbeid}} = \left| \frac{Q_1}{W} \right| = \left| \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} \right| = \left| 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \right|^{-1}$$

$$\varepsilon_V = \frac{\text{varme inn i huset}}{\text{tilført arbeid}} = \left| \frac{Q_2}{W} \right| = \left| \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} \right| = \left| 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \right|^{-1}$$

Vi beregner Q_1 og Q_2 . (For "positivt omlop".)

Antar ideell gass, $U = U(T) \Rightarrow \Delta U = 0$ på isotermene

$$\Rightarrow Q_2 = W_{ab} = \int_{V_a}^{V_b} p dV = nRT_2 \ln \frac{V_b}{V_a} > 0$$

$$Q_1 = W_{cd} = \int_{V_c}^{V_d} p dV = nRT_1 \ln \frac{V_d}{V_c} < 0$$

Langs adiabatene: $TV^{\gamma-1} = \text{konstant}$

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

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

$$\Rightarrow V_a/V_d = V_b/V_c \Rightarrow V_b/V_a = V_c/V_d$$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \frac{\ln(V_d/V_c)}{\ln(V_b/V_a)} = -\frac{T_1}{T_2} \frac{\ln(V_c/V_d)}{\ln(V_b/V_a)} = -\frac{T_1}{T_2}$$

$\Rightarrow$ For Carnot - varmekraftmaskin:

$$\eta_c = 1 - |Q_1/Q_2| = \underline{1 - T_1/T_2}$$

For Carnot - kjøleskap:

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

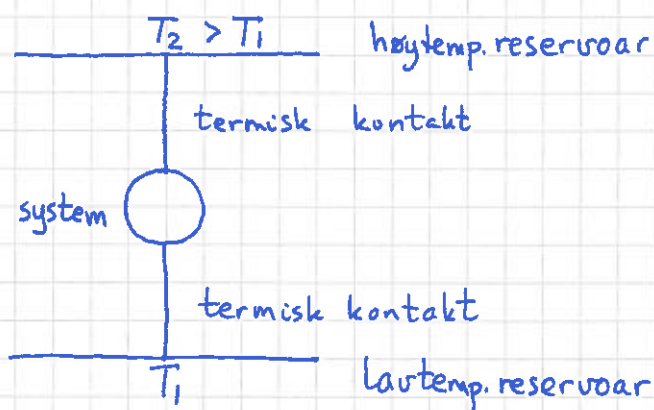
For Carnot - varmepumpe:

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

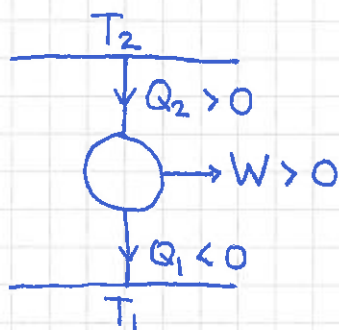
Vi noterer oss at $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$ for denne reversible kretsprosessen, og kan spørre oss om dette er et generelt resultat, dvs $\oint \delta Q_{\text{rev}}/T = 0$? Svaret er ja!

Reversibel isotherm utvidelse/kompresjon av systemet fordrer termisk kontakt med varmereservoar, dvs omgivelser med så stor varmekapasitet C at temperaturendringen $\Delta T = Q/C = 0$ selv om varme Q overføres fra/til omgivelsene til/fra systemet.

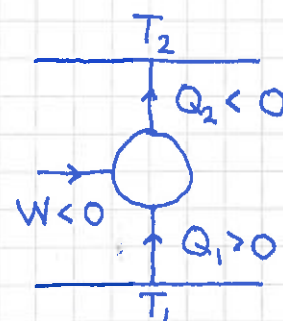
Carnotprosessen er spesiell siden den trenger bare to varmereservoarer, et med temp. T_1 og et med temp. T_2 :



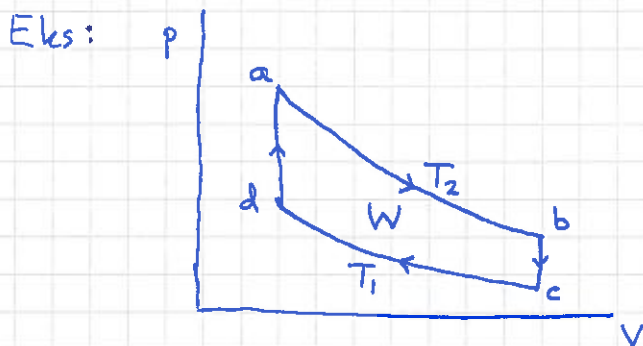
Varmekraftmaskin:



Kjøleskap, varmepumpe:



Andre reversible kretsprosesser fordrer generelt (uendelig!) mange varmereservoarer, siden systemet utveksler varme med omgivelsene ved alle temperaturer (mellom kretsprosessens minste og største temp., hhv $T_{\min}$ og $T_{\max}$).



- ideell gass
- $bc: T_2 \rightarrow T_1$, kontinuerlig
 $da: T_1 \rightarrow T_2$, —||—
- bestem virkningsgraden
 $\eta = W_{\text{utført (netto)}} / Q_{\text{tilført}}$

Løsn:

$$Q_{ab} = Q_2 = nRT_2 \ln(V_b/V_a) > 0$$

$$Q_{cd} = Q_1 = nRT_1 \ln(V_d/V_c) = -Q_2 T_1/T_2 < 0$$

$$Q_{bc} = \Delta U_{bc} = C_V \Delta T_{bc} = C_V (T_1 - T_2) < 0$$

$$Q_{da} = \Delta U_{da} = C_V \Delta T_{da} = C_V (T_2 - T_1) > 0$$

$$W = Q_{ab} + Q_{bc} + Q_{cd} + Q_{da} = Q_2 (1 - T_1/T_2)$$

$$Q_{\text{tilført}} = Q_{ab} + Q_{da} = Q_2 (1 + Q_{da}/Q_2) > Q_2$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{W}{Q_{\text{tilført}}} = \frac{Q_2 (1 - T_1/T_2)}{Q_2 (1 + Q_{da}/Q_2)} = \eta_c \cdot \frac{1}{1 + Q_{da}/Q_2} < \eta_c$$

- Skal senere bevise at Carnotprosessen har optimal virkn.grad, $\eta_c = 1 - T_1/T_2$. Dvs, andre reversible kretsprosesser som "kjøres" i temperaturområdet $[T_1, T_2]$ har virkn.grad $\eta < \eta_c$.
- Merk at hvis Q_{bc} avgis til reservoar med temp. T_1 , må prosessen bc være irreversibel, ettersom systemets temp. ikke er infinitesimalt større enn omgivelsenes temp.
Tilsvarende, hvis Q_{da} tilføres fra reservoar med temp. T_2 , er også prosessen da irreversibel.

Mikroskopisk, statistisk beskrivelse

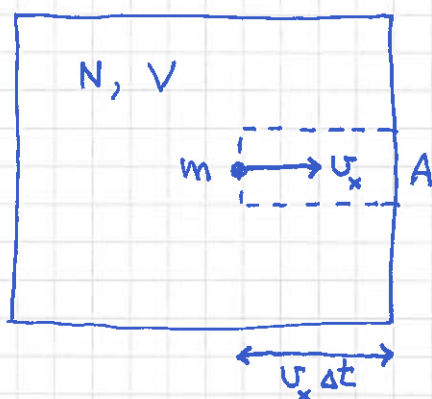
(32)

[PCH 9.1-9.5, Appendix B + PCHQM 3.5, 5.1, 5.5 ;
LHL 14.1-14.3, 17.11 ; YF 18.3-18.5, 40.5, 42.2]

Kinetisk gasteori, antagelser

- Lav tetthet, $V_{\text{molekyl}} \ll V/N (= 1/\rho)$
OK ved normale betingelser (300 K, 1 atm):
 $V_{\text{molekyl}} \sim (3 \text{ \AA})^3$
 $\frac{V}{N} \sim \frac{kT}{P} \sim \frac{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{10^5} \text{ m}^3 \sim (35 \text{ \AA})^3$
- Klassiske partikler, elastiske kollisjoner
- Isotrope forhold : likt i alle retninger

Trykk i ideell gass



$$p = \frac{F_x}{A} \equiv \frac{\Delta P_x / \Delta t}{A}$$

= trykk mot veggen

$$\Delta P_x = \underbrace{\frac{1}{2} N}_{\text{antall molekyler med } u_x > 0} \cdot \underbrace{\frac{A u_x \Delta t}{V}}_{\text{andel som treffer A i løpet av } \Delta t} \cdot \underbrace{2 m u_x}_{\text{overført impuls pr molekyl}} = \text{impuls overført fra gass-molekylene til A i løpet av } \Delta t$$

$$\Rightarrow p = \frac{N}{V} \cdot m u_x^2$$

Molekylene har fordeling av hastigheter

$\Rightarrow$ må bruke $\langle v_x^2 \rangle =$ midlere v_x^2

Isotropi $\Rightarrow \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$

$\Rightarrow p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle$; $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \langle E_k \rangle =$ midlere
kin. energi pr molekyl

$$\Rightarrow \boxed{p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle E_k \rangle}$$

Mikroskopisk tolkning av T

$$p = NkT/V = 2N\langle E_k \rangle / 3V$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} kT}$$

Dvs: T er et mål på partiklenes midlere ^{translasjons-} kin. energi

Atomær gass $\approx$ gass av punktpartikler,
kun translasjon bidrar til $\langle E_k \rangle$

$$\Rightarrow U = N \langle E_k \rangle = \frac{3}{2} NkT$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} Nk = \frac{3}{2} nR$$

$$c_{vm} = C_V / n = \frac{3}{2} R, \quad \text{i samsvar med eksp. (s. 21)}$$

Maxwells hastighetsfordeling

Fartsfordeling:

$f(u) du$ = andel molekyler med fart mellom u og $u+du$
 = sannsynligheten for at gitt molekyl har fart i $(u, u+du)$

Normering: $\int_0^{\infty} f(u) du = 1$

Hastighetskomponentfordeling:

$g(u_x) du_x$ = sanns. for at gitt molekyl har hastighet $\vec{u}$ med
 komponent u_x i $(u_x, u_x + du_x)$

Normering: $\int_{-\infty}^{\infty} g(u_x) du_x = 1$

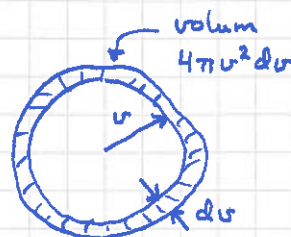
Hastighetsfordeling:

$F(\vec{u}) d^3u$ = sanns. for hastighet i $(\vec{u}, \vec{u} + d\vec{u})$

Normering: $\int F(\vec{u}) d^3u = 1$

Kartesiske koord: $d^3u = du_x du_y du_z$

Kulekoord: $d^3u = du \cdot (u d\theta) \cdot (u \sin\theta d\phi)$
 $= u^2 du \sin\theta d\theta d\phi$
 $= u^2 du d\Omega$



Isotrop fordeling: $F(\vec{u}) = F(u)$; $\underline{f(u) du} = \int \int_{\Omega} F(u) u^2 du d\Omega = \underline{F(u) u^2 du \cdot 4\pi}$

Middelverdier :

$$\langle v^n \rangle = \int_0^\infty v^n f(v) dv$$

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

[Kommentar: Kan skrive $f(v)dv = d\pi_f$, der $d\pi_f$ er en (liten) sannsynlighet. Da har vi $f(v) = d\pi_f/dv$, dvs $f(v)$ er en sannsketthet, eller en "sanns. pr fartsenhet".

Tilsvarende: $d\pi_g = g(v_x)dv_x \Rightarrow g(v_x) = d\pi_g/dv_x =$ "sanns. pr hastighetskomponentenhet", og

$$d\pi_F = F(v)d^3v = 4\pi v^2 F(v)dv \Rightarrow F(v) = \frac{1}{4\pi v^2} \cdot \frac{d\pi_F}{dv}.$$

$$\text{Enheter: } [f] = [g] = (\text{m/s})^{-1}; [F] = (\text{m/s})^{-3}.]$$

Men hva er F , g og f i kinetisk gasteori?

Vi skal, som Maxwell, bestemme F med kun to antagelser:

1. Isotrop fordeling, $F(\vec{v}) = F(v)$.
2. Statistisk uavhengige hastighetskomponenter.

$$\text{Dermed: } F(v)d^3v = [g(v_x)dv_x] \cdot [g(v_y)dv_y] \cdot [g(v_z)dv_z]$$

$$[\text{Analogt eksempel: } P[3 \text{ b\ae}re \text{ med } 3 \text{ terninger}] = \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6}]$$

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

$$\text{L\o}sn\text{ing: } g(v_j) = A \cdot B^{-\alpha v_j^2}; j = x, y, z$$

$$(\text{for da blir } g(v_x)g(v_y)g(v_z) = A^3 \cdot B^{-\alpha v^2} = F(v))$$

Omskriving og omdøping av konstanter gir:

$$\begin{aligned}\underline{g(v_x)} &= A \cdot B^{-Gv_x^2} = \underbrace{e^{\ln A}}_A \cdot \underbrace{(e^{\ln B})^{-Gv_x^2}}_B \\ &= e^a \cdot e^{-(G \ln B)v_x^2} \quad (a = \ln A) \\ &= \underline{e^a \cdot e^{-bv_x^2}} \quad (b = G \ln B)\end{aligned}$$

Fastlegger e^a med normering av sannsynlighetsfordelingen:

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

Må bestemme gaussintegralet [PCH Appendix B]

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

$$\begin{aligned}\text{Triks: } I_0 &= \sqrt{I_0^2} = \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-bx^2} dx \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2} dy \right\}^{1/2} \\ &= \left\{ \text{volumet mellom } xy\text{-planet og flaten} \right. \\ &\quad \left. z = \exp(-b(x^2+y^2)) \right\}^{1/2}\end{aligned}$$

Med polarkoordinater:

$$r^2 = x^2 + y^2 ; \quad \text{flateelementet} = r d\varphi \cdot dr$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow I_0 &= \left\{ \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} e^{-br^2} r dr \right\}^{1/2} \\ &= \left\{ 2\pi \int_0^{\infty} (-e^{-br^2}/2b) \right\}^{1/2} = \left\{ \pi/b \right\}^{1/2}\end{aligned}$$

$$\text{Dermed: } 1 = e^a \cdot \sqrt{\pi/b} \quad \Rightarrow \underline{e^a = \sqrt{b/\pi}}$$

$$\Rightarrow g(v_x) = \sqrt{\frac{b}{\pi}} e^{-bv_x^2}$$

Fastlegger b ved å bruke at $\langle v_x^2 \rangle = kT/m$:

(37)

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

Må bestemme gaussintegralet [Appendix B]

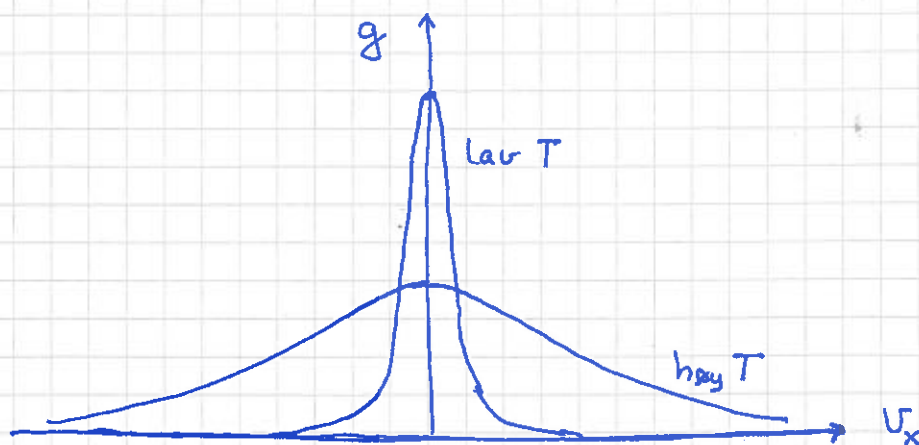
$$\begin{aligned} I_2 &= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-bx^2} dx \stackrel{(\text{Triks})}{=} -\frac{d}{db} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-bx^2} dx \\ &= -\frac{d}{db} \sqrt{\frac{\pi}{b}} = \sqrt{\pi} \cdot \frac{1}{2} \cdot b^{-3/2} \end{aligned}$$

Dermed:

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

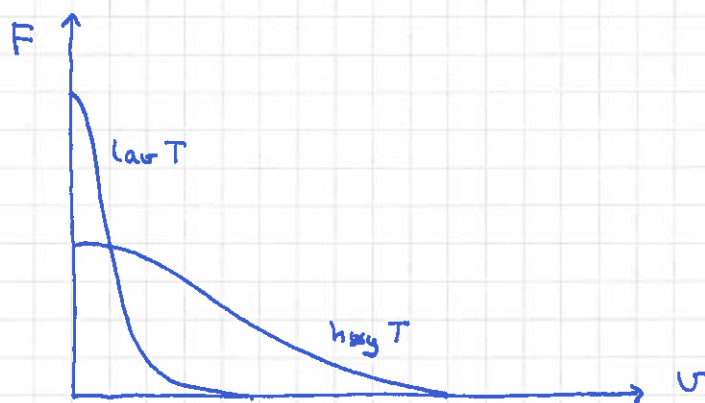
Og dermed er Maxwells hastighetsfordeling fullstendig bestemt, for komponentene v_x, v_y, v_z , for hastigheten $\vec{v}$ og for farten $v = |\vec{v}|$:

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

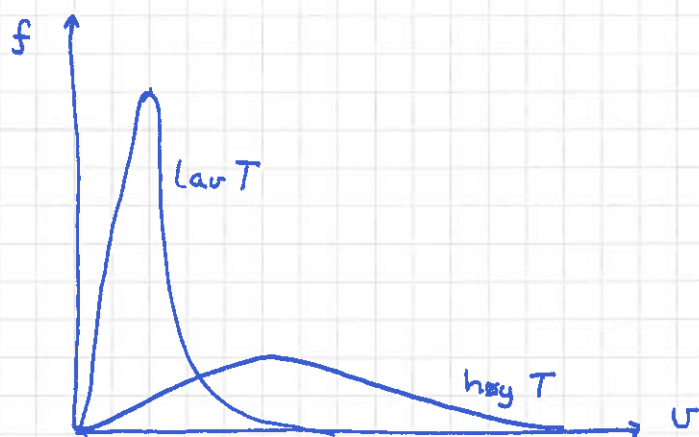


$$F(v) = g(v_x)g(v_y)g(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}$$

(38)



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



Middelverdi

$$\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0 \quad (\text{pga symmetri})$$

$$\langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle = 3kT/m$$

$$v_{\text{rms}} \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3kT/m} \approx 1.73 \sqrt{kT/m} \quad (\text{root mean square})$$

(39)

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

$$= 4\pi \left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2} \left\{ -\frac{d}{db} \int_0^{\infty} v e^{-bv^2} dv \right\} = 4\pi \left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2} \left\{ -\frac{d}{db} \left(\frac{1}{2b}\right) \right\}$$

$$= 4\pi \left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2b^2} = \frac{2}{\sqrt{\pi b}} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

Max f gir v_s = mest sannsynlige fart:

$$\frac{df}{dv} \sim \frac{d}{dv} (v^2 e^{-bv^2}) = 2v e^{-bv^2} - 2bv^3 e^{-bv^2} \sim 1 - bv^2$$

$$0 = \left(\frac{df}{dv}\right)_{v=v_s} \Rightarrow v_s = \sqrt{\frac{1}{b}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

Fra Bølgefysikk:

$$v_{\text{lyd}} = \sqrt{\gamma \frac{kT}{m}} \stackrel{\text{luft}}{=}_{300\text{K}} \sqrt{1.4 \cdot \frac{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{0.029/(6 \cdot 10^{23})}} \frac{\text{m}}{\text{s}} \approx 346 \text{ m/s}$$

$$\Rightarrow \underbrace{v_{\text{rms}} \sim \langle v \rangle \sim v_s}_{\text{partikkelhastigheter}} \sim \underbrace{v_{\text{lyd}}}_{\text{bølgehastighet}}$$

Statistisk mekanikk

40

Boltzmann faktoren

Vi har nå sett at

$$g(v_x) \sim \exp \{ -E(v_x)/kT \}$$

med $E(v_x) = \frac{1}{2} m v_x^2$. Dette gjelder mer generelt:

Sannsynligheten for at en gitt partikkel i et mangepartikkelsystem ved temperatur T er i en tilstand med energi E , er proporsjonal med Boltzmann faktoren $\exp \{ -E/kT \}$.

Ekipartisjonsprinsippet

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

Basis: $E(s) = A s^2$; $d\pi = C \exp(-A s^2/kT) ds$

Normering: $1 = \int d\pi = C \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-A s^2/kT) ds = C \cdot \sqrt{\pi kT/A}$
 $\Rightarrow C = \sqrt{A/\pi kT}$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} E(s) d\pi = \int_{-\infty}^{\infty} A s^2 \sqrt{A/\pi kT} \exp(-A s^2/kT) ds$$

$$= \frac{A^{3/2}}{\sqrt{\pi kT}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \left(\frac{A}{kT} \right)^{-3/2} = \underline{\underline{\frac{1}{2} kT}} \quad \text{qed}$$

C_V for 2-atomige molekyler

(41)

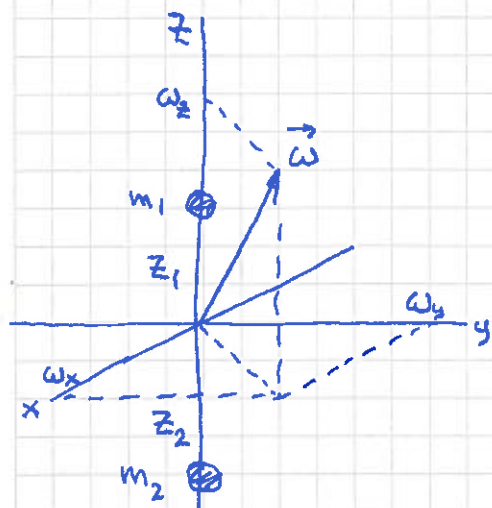
$U/N = f \cdot \frac{1}{2} kT$; f = antall uavhengige kvadratiske bidrag til midlere energi $\langle E \rangle$ pr molekyl ("frihetsgrader")

$$\Rightarrow C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{f}{2} Nk ; \quad c_{vm} = C_V / n = \frac{f}{2} R$$

Translasjon:

$$E_k^{\text{trans}} = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) v^2 = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

$\Rightarrow$ bidrar med 3 til f

Rotasjon:

$$E_k^{\text{rot}} = \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_z \omega_z^2$$

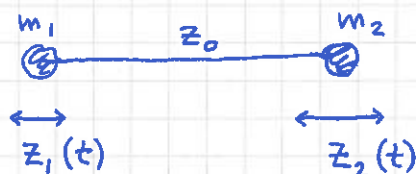
$$I_x = I_y = I = m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2$$

$$I_z \approx 0$$

$$\Rightarrow E_k^{\text{rot}} = \frac{1}{2} I (\omega_x^2 + \omega_y^2)$$

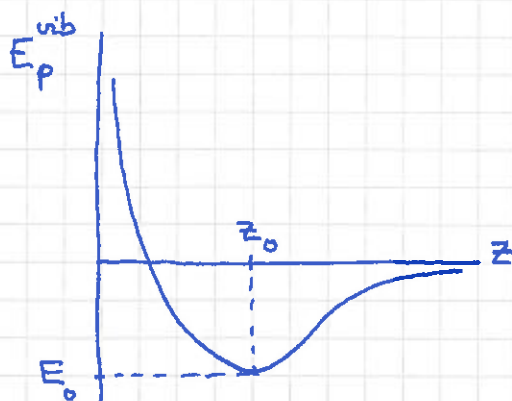
$\Rightarrow$ bidrar med 2 til f

Vibrasjon:



$$m_1 z_1 + m_2 z_2 = 0$$

$$\Rightarrow z_2 = -m_1 z_1 / m_2$$



For små utsving omkring z_0 :

$$E_p^{vib}(z) = E_0 + \frac{1}{2} K (z - z_0)^2$$

(K = fjærkonstant)

$\Rightarrow$ bidrar med 1 til f

$$\begin{aligned} E_k^{vib} &= \frac{1}{2} m_1 \dot{z}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{z}_2^2 = \frac{1}{2} m_1 \dot{z}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^2 \dot{z}_1^2 \\ &= \frac{1}{2} m_1^2 \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \dot{z}_1^2 = \frac{1}{2} \frac{m_1^2}{m} \dot{z}_1^2 \quad \left(= \frac{1}{2} \frac{m_2^2}{m} \dot{z}_2^2 \right) \end{aligned}$$

$$1/m = 1/m_1 + 1/m_2 \quad ; \quad m = \text{molekylets reduserte masse}$$

$\Rightarrow$ bidrar med 1 til f

Dvs: Med klassisk fysikk forventer vi, for en gass med N 2-atomige molekyler:

$$U = N \{ \langle E_k^{trans} \rangle + \langle E_k^{rot} \rangle + \langle E_p^{vib} \rangle + \langle E_k^{vib} \rangle \}$$

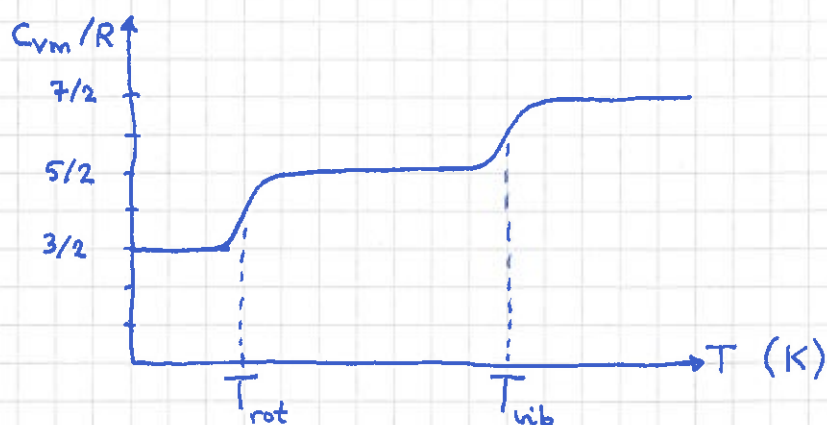
$$= N \cdot \frac{1}{2} kT \cdot \{ 3 + 2 + 1 + 1 \} = \frac{7}{2} NkT$$

$$C_V = \frac{7}{2} Nk$$

$$C_{Vm} = \frac{7}{2} R$$

Eksperimentelt :

43



	T_{rot}	T_{vib}
O_2	2.1	2230
N_2	2.9	3340
H_2	85.4	6210

Dvs: Klassisk fysikk (ekvipartisjonsprinsippet) holder bare for (sært) høye temperaturer, $T > T_{vib}$.

Forklares med kvantemekanikk (QM).

Harmonisk oscillator [PCHQM 3.5, 5.1 ; YF]

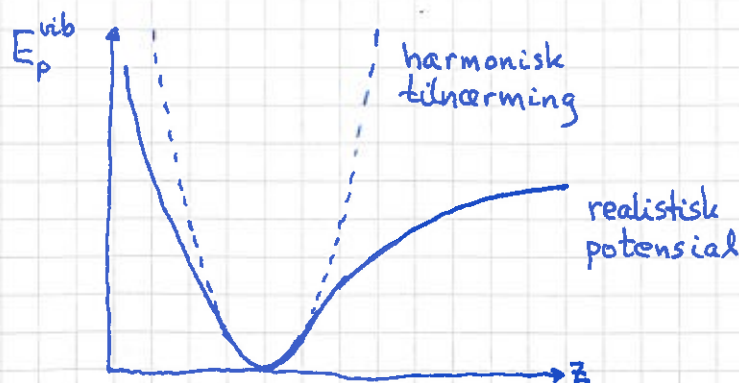
Schrödingerligningen for vibrasjonsbevegelsen :

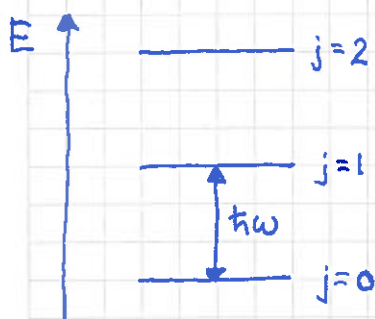
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dz^2} + E_p^{vib}(z) \psi = E \psi ; \quad E_p^{vib}(z) = \frac{1}{2} K (z - z_0)^2$$

Energieigenverdier :

$$E_j = (j + 1/2) \hbar \omega ; \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

$$\text{med } \omega = \sqrt{K/m} = \left\{ \frac{1}{m} \frac{d^2 E_p^{vib}}{dz^2} \right\}_{z=z_0}^{1/2}$$





Sannsynlighet for at molekylet har vibrasjonsenergi E_j :

$$\pi_j = C \cdot e^{-E_j/kT}$$

Normering: $1 = \sum_{j=0}^{\infty} \pi_j = C \cdot \sum_j e^{-E_j/kT}$

Partisjonsfunksjonen (evt. tilstandssummen, "Zustandsum"):

$$Z = \sum_j e^{-E_j/kT}$$

$$\Rightarrow \pi_j = \frac{1}{Z} e^{-E_j/kT} = \frac{e^{-E_j/kT}}{\sum_j e^{-E_j/kT}}$$

Her er $E_0 = \frac{1}{2} h\omega$, $E_1 = \frac{3}{2} h\omega$, ..., slik at

$$Z = \exp(-h\omega/2kT) \{ 1 + e^{-h\omega/kT} + e^{-2h\omega/kT} + \dots \}$$

Hvis nå $kT \ll h\omega$, er $Z \approx \exp(-E_0/kT)$, og

$$\pi_0 \approx 1, \quad \pi_1 \approx 0, \quad \pi_2 \approx 0, \dots$$

Dvs: Praktisk talt alle molekylene befinner seg i grunntilstanden mhp vibrasjonsbevegelsen.

Og en liten økning i temperaturen, ΔT , endrer ikke på dette: Molekylene er fremdeles i grunntilstanden, slik at $\Delta E^{\text{vib}} = 0$.

Men da bidrar ikke vibrasjonsfrihetsgradene til varmekapasiteten: $C_V^{\text{vib}} = \Delta E^{\text{vib}} / \Delta T = 0$.

Først når $kT \gtrsim \hbar\omega$ blir $C_V^{\text{vib}} = N \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} k = Nk$.

Typiske verdier for fjærkonstant i 2-atomig molekyl:
 $K \sim 10^2 \text{ N/m}$.

Redusert masse:

$$m(X_2) = \frac{1}{2} m(X) \sim 10^{-27} - 10^{-26} \text{ kg}$$

$$m(HX) \approx m(H) \sim 10^{-27} \text{ kg} \quad (\text{hvis } m(X) \gg m(H))$$

Eks: H_2

$$K = 570 \text{ N/m}, \quad m = \frac{1}{2} \cdot 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\Rightarrow \hbar\omega = 1.05 \cdot 10^{-34} \sqrt{570 \cdot 2 / 1.67 \cdot 10^{-27}} \text{ J} = 8.67 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$\Rightarrow T_{\text{vib}} = \hbar\omega / k \approx \underline{6300 \text{ K}}$$

La oss regne ut Z og $\langle E^{\text{vib}} \rangle$:

$$Z = e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}} \{ 1 + e^{-\hbar\omega/kT} + e^{-2\hbar\omega/kT} + \dots \}$$

$$= x^{1/2} \{ 1 + x + x^2 + \dots \}$$

$$= \frac{x^{1/2}}{1-x}; \quad x = e^{-\hbar\omega/kT} = e^{-\beta\hbar\omega}; \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$\begin{aligned} \langle E^{\text{vib}} \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{j=0}^{\infty} E_j e^{-\beta E_j} = \frac{1}{Z} \left(-\frac{d}{d\beta} \right) \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\beta E_j} = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} \\ &= -\frac{d}{d\beta} \ln Z \end{aligned}$$

$$-\frac{dZ}{d\beta} = -\frac{d}{d\beta} \left\{ \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right\}$$

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

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

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

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

Rimelig?

$kT \ll \hbar\omega \Rightarrow \beta\hbar\omega \gg 1 \Rightarrow \langle E^{vib} \rangle \approx \frac{1}{2}\hbar\omega$; OK:
oscillatoren er i grunntilstanden!

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

$$\Rightarrow \langle E^{vib} \rangle \approx \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{1}{\beta} = \frac{1}{2}\hbar\omega + kT$$

OK: "klassisk grense", $\frac{1}{2}kT$ pr frihetsgrad!
(+ det temp.uavhengige "nullnivået": $\frac{1}{2}\hbar\omega$, den såkalte nullpunktsenergien)

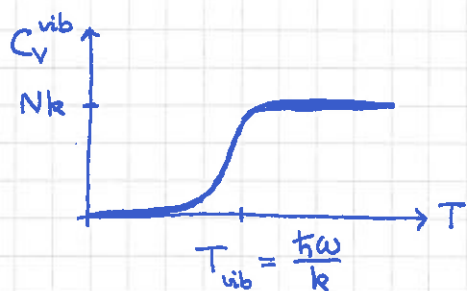
Varmekapasiteten (ders bidraget pga vibrasjon):

$$C_V^{vib} = \frac{\partial U^{vib}}{\partial T} = N \frac{\partial \langle E^{vib} \rangle}{\partial T} = N \frac{\partial \langle E^{vib} \rangle}{\partial \beta} \frac{d\beta}{dT}$$

$$= N \cdot \left\{ - \frac{\hbar\omega \cdot e^{\beta\hbar\omega} \cdot \hbar\omega}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \right\} \cdot \underbrace{\left(-\frac{1}{kT^2} \right)}_{-k/(kT)^2 = -k\beta^2}$$

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

(47)



$$C_V^{vib}(T_{vib}) = Nk \cdot \frac{1^2 \cdot e^1}{(e^1 - 1)^2} \approx \underline{0.92 Nk}$$

05.02.14

Rotator [PCHQM 5.5; YF]

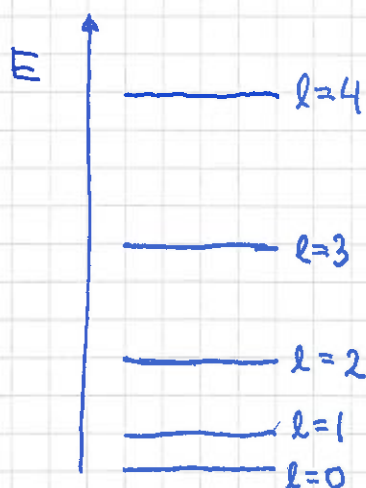
Schrödingerlign. for rotasjonsbevegelsen ("stiv rotator"):

$$\begin{aligned} E_k^{rot} &= \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} I (L/I)^2 & [\vec{L} = I \vec{\omega}] \\ &= \frac{L^2}{2I} \rightarrow \frac{1}{2I} L_{op}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (L_{op}^2 &= \text{QM operator for klassisk dreieimpuls } L^2) \\ &= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \end{aligned}$$

$$L_{op}^2 Y(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y(\theta, \varphi) \quad ; \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$$\Rightarrow E_l = l(l+1)\hbar^2/2I \quad ; \quad l = 0, 1, 2, \dots$$



Hvis $kT \ll \hbar^2/I$, er alle molekylene i grunntilstanden ($l=0$) mhp rotasjonsbevegelsen, en liten ΔT gir $\Delta E^{rot} = 0$, og rotasjonsfrihetsgradene bidrar ikke til varmekap.

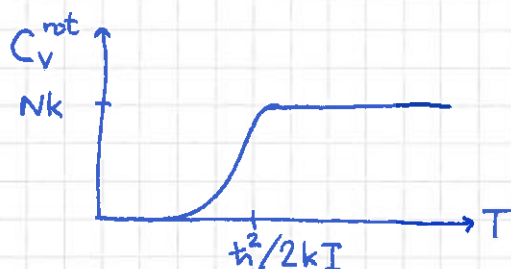
Eks: H_2

(48)

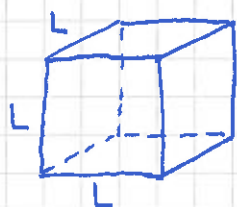
$$I = 2 \cdot m_H \cdot \left(\frac{r_0}{2}\right)^2 = 2 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot \left(\frac{74 \cdot 10^{-12} \text{ m}}{2}\right)^2 = 4.57 \cdot 10^{-48} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

$$\Rightarrow T_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2/2I}{k} = 87 \text{ K}$$

[Større masse og/eller bindings-
lengde $\Rightarrow$ mindre T_{rot} , jf.
tabell s. 43]



Translasjon:



Partikkel i boks; $E_k^{\text{trans}} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$

$$p_x \rightarrow p_{x,\text{op}} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \text{ etc.}$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi = E \psi$$

$$\Rightarrow E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) ; \quad n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, 3, \dots$$

(NB: ikke alle tre lik null)

$$\Rightarrow \Delta E \sim \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

Hvis $m = m(H_2)$, er $\pi^2 \hbar^2 / 2m \approx 10^{-41} \text{ J} \cdot \text{m}^2$, så med en liten boks med $L \sim 1 \mu\text{m}$, er $\Delta E \sim 10^{-29} \text{ J}$. Dette gir, med $kT_{\text{trans}} \approx \Delta E$, en "karakteristisk" temp. for translasjon,

$T_{\text{trans}} \sim 10^{-6} \text{ K} \approx 0$. Med andre ord, de 3 translasjons-
frihetsgradene er ikke frosset ut ved noen temperaturer!

$\Rightarrow$ Kurven øverst s.43 for C_{vm} er forklart!

C_v for krystaller (Lab nr 2)

(49)

Modell (Einstein 1906): Hvert atom tilsvører 3 uavhengige endimensjonale harmoniske oscillatorer, hver med kvantiserte energinivåer

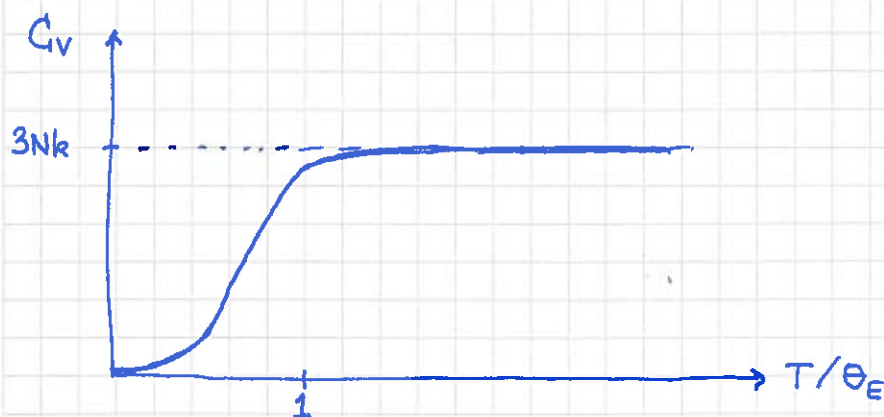
$$E_j = j \cdot \hbar \omega \quad ; \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

[Einstein inkluderte ikke nullpunktenergien $\frac{1}{2} \hbar \omega$, men som vi har sett, er dette uten betydning når det gjelder C_v .]

$\Rightarrow$ Vi kan bruke utregningen s.45-47 direkte, med $3N$ oscillatorer i stedet for N .

$$\Rightarrow C_v = 3Nk \frac{(\Theta_E/T)^2 e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2}$$

med Einstein-temperaturen $\Theta_E = \hbar \omega / k$.



Mangler i Einsteins modell:

- spektrum av vibrasjonsfrekvenser ("fononspektrum")
- elektronene bidrar også til C_v

[Mer i TFY4220 Faste stoffers fysikk]

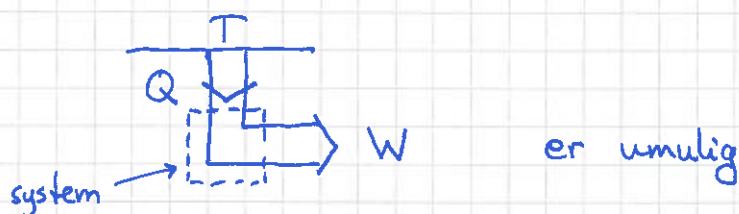
3. Termodynamikkens 2. lov [LHL 16; YF 20]

(50)

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

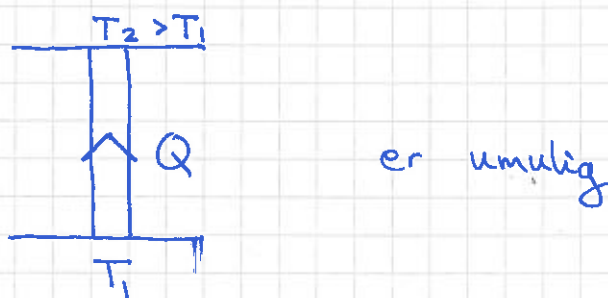
Kelvins formulering av 2. lov:

Umulig med prosesser der eneste resultat er at varme avgis fra et varmereservoar og omsettes fullstendig i arbeid.



Clausius' formulering av 2. lov:

Umulig med prosess der eneste resultat er at varme overføres fra reservoar med temp. T_1 til reservoar med høyere temp. T_2



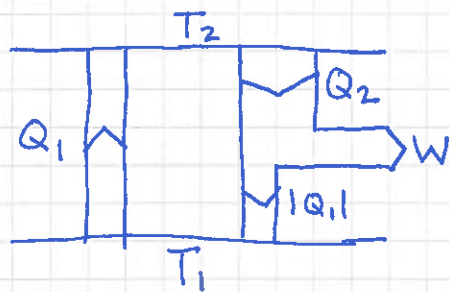
K ($\bar{K}$) : Kelvin har rett (for feil)

C ($\bar{C}$) : Clausius — " — (— " —)

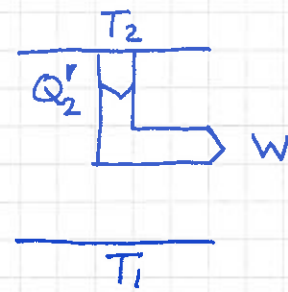
K og C er ekvivalente formuleringer av empirisk lov.

Bevises ved å vise at $\bar{K} \Leftrightarrow \bar{C}$.

Bevis:

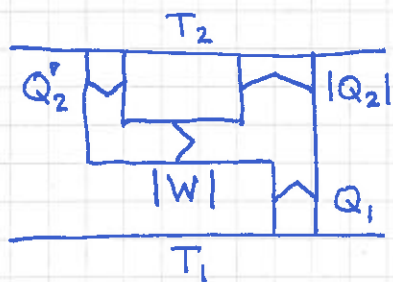

 $\bar{C} + \text{varmekraftmaskin}$
(mulig!)

=


 $\bar{K}$

=

Dvs:

 $\bar{C} \Rightarrow \bar{K}$

 $\bar{K} + \text{kjøleskap}$
(mulig!)

=


 $\bar{C}$

=

Dvs:

 $\bar{K} \Rightarrow \bar{C}$

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

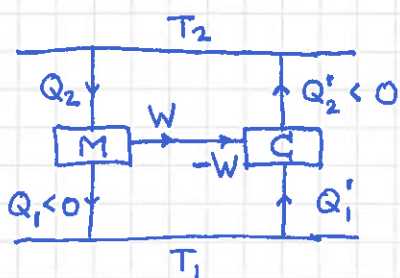
Dermed:

$$\boxed{K \Leftrightarrow C}$$

hvis Kelvin har rett, har også Clausius rett, og omvendt.

Carnotprosessen virkningsgrad, $\eta_c = 1 - T_1/T_2$, er optimal

Bevis:



- $C =$ reversibel Carnot-maskin med ideell gass som arbeidssubstans, her brukt som kjøleskap/värmepumpe, men med virkn.grad $\eta_c = 1 - T_1/T_2$ hvis brukt som varmekraftmaskin
- $M =$ vilkårlig varmekraftmaskin (ikke nødvendigvis reversibel, ikke nødvendigvis med ideell gass som arbeidssubstans)
- Null netto arbeid, kun varmeoverføring mellom de to reservoarene

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

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

- Hvis nå M også er reversibel (og dermed en Carnot-maskin!), kan både M og C reverseres, og da gir 2. lov $|Q_2'| \geq |Q_2|$, dvs $|W|/|Q_2| \geq |W|/|Q_2'|$, dvs $\eta_M \geq \eta_c$.
 Da må vi ha $\eta_M = \eta_c$, dvs: Alle reversible Carnot-maskiner, uansett arbeidssubstans, har optimal virkn.grad $\eta = \eta_c = 1 - T_1/T_2$.
- "Termodynamisk definisjon av temperatur":

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

[En definisjon som er uavhengig av arbeidssubstansen i maskinen.]

10.02.14

4. Entropi

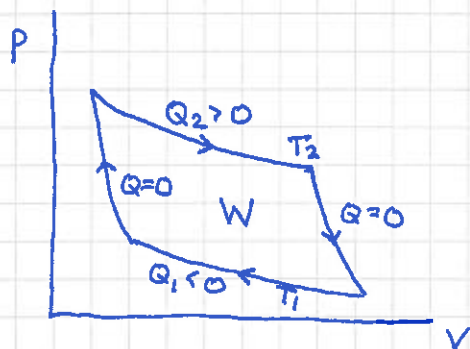
[LHL 17; YF 20]

(53)

4.1 Clausius' ulikhet

[LHL 17.1]

For reversibel Carnot-prosess (s. 28-29):



$$\eta_c = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2},$$

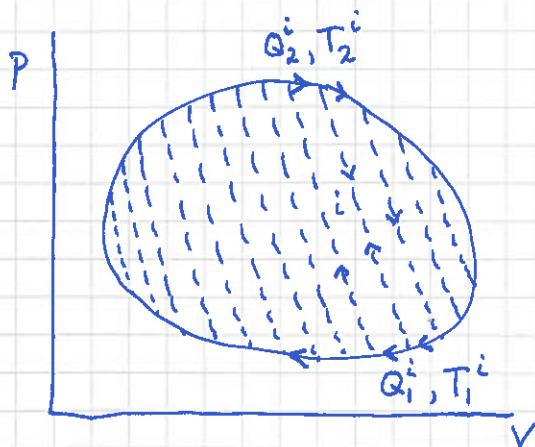
$$\text{dvs: } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

For reell (dvs mer eller mindre irreversibel) prosess mellom varmereservoar ved T_1 og $T_2 > T_1$:

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

$$\text{Alt i alt: } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

Vilkårlig kretsprosess = sum av mange "små" Carnot-prosesser:



$$\frac{Q_1^i}{T_1^i} + \frac{Q_2^i}{T_2^i} \leq 0; \quad i=1, 2, 3, \dots$$

$$\Downarrow$$

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

$$\Downarrow \quad n \rightarrow \infty$$

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

Clausius' ulikhet

Hvis kretsprosessen er reversibel:

$$Q_1^i/T_1^i + Q_2^i/T_2^i = 0$$

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

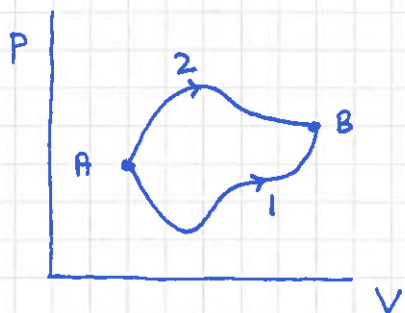
4.2 Entropi

[LHL 17.1 ; YF 20.7]

(54)

Hvis $\oint dQ_{\text{rev}}/T = 0$, da er dQ_{rev}/T et totalt differensial, med en tilhørende tilstandsfunksjon:

$$dS \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} ; S = \text{entropi (en tilstandsfunksjon)}$$



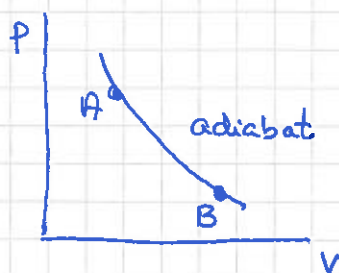
Endringen i entropi, $\Delta S = S_B - S_A$, er da uavhengig av veien (prosessen) fra A til B:

$$0 = \oint dS = \left\{ \int_A^B dS \right\}_2 + \left\{ \int_B^A dS \right\}_1 = \left\{ \int_A^B dS \right\}_2 - \left\{ \int_A^B dS \right\}_1$$
$$\Rightarrow \Delta S = S_B - S_A = \left\{ \int_A^B dS \right\}_2 = \left\{ \int_A^B dS \right\}_1$$

[Tilsvarende gjelder for indre energi U og entalpi H .]

For reversibel adiabatisk prosess:

$$0 = dQ_{\text{rev}} = T dS \Rightarrow dS = 0 \text{ langs hele prosessen}$$



$$\Rightarrow S_B = S_A \Rightarrow \text{isentropisk prosess}$$

Merk: For irreversible prosesser er $\oint dQ/T < 0$, og vi kan ikke sette $dQ/T = dS$. For irreversible adiabatisk prosess er derfor $\Delta Q = 0$ men $\Delta S \neq 0$. Skal se at da blir $\Delta S > 0$.

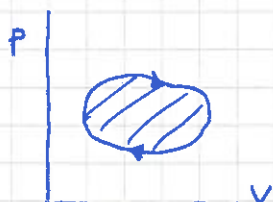
4.3 S-T-diagram

$\delta W_{\text{rev}} = p dV \Rightarrow$ nyttig med pV-diagram

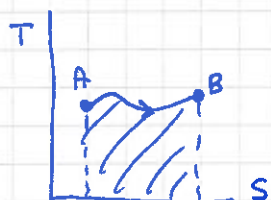
$\delta Q_{\text{rev}} = T dS \Rightarrow$ — " — TS-diagram



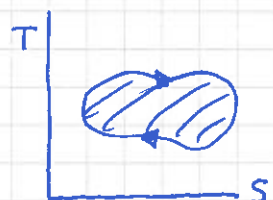
$$W_{\text{rev}} = \int_A^B p dV$$



$$W_{\text{rev}} = \oint p dV = Q_{\text{rev}}$$



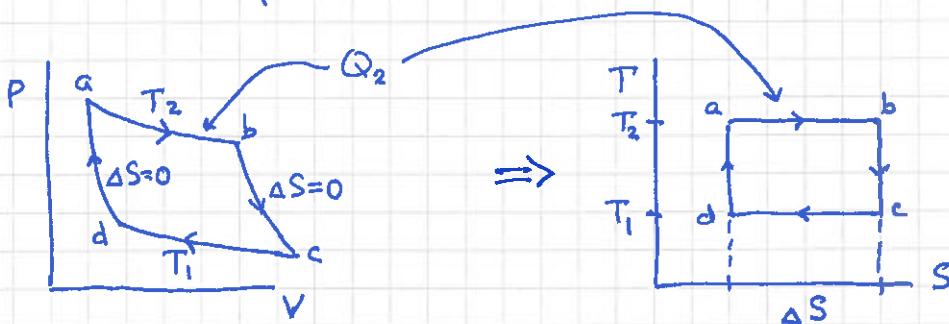
$$Q_{\text{rev}} = \int_A^B T dS$$



$$Q_{\text{rev}} = \oint T dS = W_{\text{rev}}$$

fordi $\oint dU = 0$

Ek: Carnot-prosessen (reversibel)



$$W = \oint T dS = \int_d^a \int_a^b \int_b^c \int_c^d T dS = (T_2 - T_1) \cdot \Delta S$$

$$Q_2 = \int_a^b T dS = T_2 \cdot \Delta S$$

$$\Rightarrow \eta_c = \frac{W}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} ; \quad \text{OK!}$$

4.4 Den termodynamiske identitet [LHL17.5]

(56)

1. lov: $dQ = dU + \cancel{dW} \Rightarrow dQ_{\text{rev}} = dU + p dV$

2. lov: $dQ_{\text{rev}} = T dS$

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

[Dette er 1. lov (som gjelder generelt),
pluss krav om reversibilitet, slik at dQ
kan uttrykkes ved tilstandsfunksjonen S]

"Den termodyn. identitet" ("TDI"); sentral sammenheng
for reversible prosesser (og $p dV$ -arbeid), inneholder kun
tilstandsvariable /- funksjoner!

Eks: Trengte $(\partial U / \partial V)_T$ i $C_p - C_v$; uttrykk denne
ved kun p og T .

Løsn: Med T og V som variable er

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

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

$$\stackrel{\text{TDI}}{=} \frac{1}{T} (dU + p dV)$$

$$\stackrel{(*)}{=} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

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

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right] = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$$

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

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

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

PCH 4.18; nyttig relasjon!

$$\begin{aligned} \text{Fra s. 20: } C_p - C_v &= \underbrace{\left[p + (\partial U / \partial V)_T \right]}_{= T (\partial p / \partial T)_V} (\partial V / \partial T)_p \\ &= T (\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial T)_p \end{aligned}$$

Dvs: Med tilstandsfunksjonen S på plass knyttes kalorimetriske eksperimentet (C_p, C_v) direkte til formen på tilstandsligningen $(\partial p / \partial T)_V, (\partial V / \partial T)_p$.

Med syklisk regel [s. 27 og øving 2]: $(\partial V / \partial T)_p (\partial T / \partial p)_V (\partial p / \partial V)_T = -1$

$$\Rightarrow C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot (-1) \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -T \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2}_{< 0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0$$

• Faste stoffer og væsker: Liten $|\partial V / \partial p| \Rightarrow C_p \approx C_v$

• Ideell gass: $pV = nRT$, $(\partial p / \partial T)_V = nR / V = p / T$

$$\Rightarrow (\partial U / \partial V)_T = 0, \text{ dvs } U = U(T)$$

$$\text{Videre er } (\partial V / \partial p)_T = -nRT / p^2 \neq$$

$$\Rightarrow C_p - C_v = -T \cdot \frac{p^2}{T^2} \cdot \left(-\frac{nRT}{p^2} \right) = nR \quad (\text{som før, s. 21})$$

Eks 1: Faseovergang

$$T = \text{konst. og } Q = L = \text{Latent varme} \Rightarrow \Delta S' = L/T$$

$L > 0$ for smelting, fordamping og sublimasjon

$$\Rightarrow S'(\text{fast stoff}) < S'(\text{væske}) < S'(\text{gass})$$

Eks 2: Generell $S'(T, V)$

$$dS = \frac{1}{T} (dU + p dV) = \frac{1}{T} \left[\underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}_{=C_V} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}_{=T(\partial p / \partial T)_V - p} dV + p dV \right] \quad (\text{PCH 4.18})$$

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

Kjenner vi nå $p(T, V)$ (dvs tilst.lign.) og $C_V(T)$, så kan $S'(T, V)$ bestemmes ved integrasjon.

Eks 3: $S'(T, V)$ for ideell gass

$$(\partial p / \partial T)_V = nR/V; \text{ anta } C_V = \text{konstant i aktuelt temp.område}$$

$$\Rightarrow S'(T, V) - S'(T_0, V_0) = C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}$$

der $(T_0, V_0) = \text{valgt referansetilstand}$

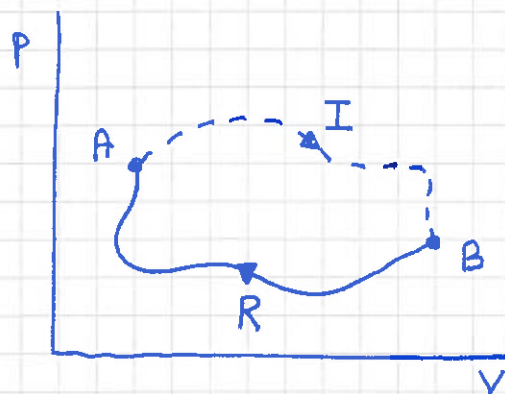
4.7 Prinsippet om entropiens økning [LHL 17.3; YF 20.7]

(59)

$$\Delta S \geq 0 \text{ i termisk isolert system}$$

[$\Delta S = 0$ for reversible prosesser i termisk isolert system]

Bewis:



I: vilkårlig varmeisoleret prosess
fra A til B ($\Delta Q = 0$)

R: vilkårlig reversibel prosess
fra B til A

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

$$\Rightarrow \underbrace{\left\{ \int_A^B \frac{dQ}{T} \right\}_I}_{= 0, \text{ fordi } dQ=0 \text{ hele veien}} + \underbrace{\left\{ \int_B^A \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \right\}_R}_{= \int_B^A dS = S_A - S_B} \leq 0$$

$\Rightarrow \Delta S = S_B - S_A \geq 0$ for den vilkårlige prosessen
(I) i det varmeisolerete systemet (QED)

[At $\Delta S = 0$ for reversibel, varmeisoleret prosess vet vi fra før, s.54]

Kombinert med 1. lov:

Universets energi er konstant; dets entropi øker

4.10 ΔS i irreversible prosesser [LHL 17.3; YF 20.7] (60)



irreversibel prosess; hvis varmeisoleret så vet vi at $\Delta S' = S'_B - S'_A > 0$.

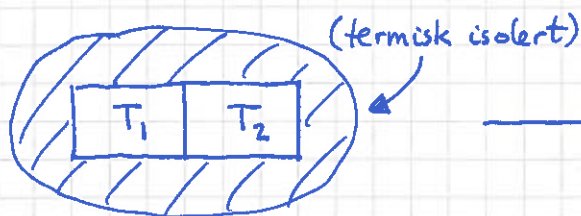
Men hvordan beregne $\Delta S'$?

Kan ikke bruke $\Delta S = \int_A^B dQ/T$ for irrev. prosess, men kan bruke vilkårlig reversibel prosess og regne ut

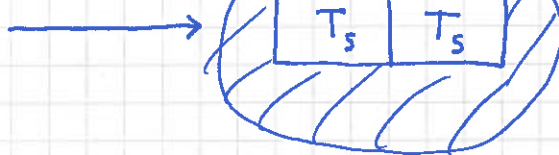
$$\Delta S' = \int_A^B dQ_{\text{rev}}/T$$

med $dQ_{\text{rev}}/T = dS' = \frac{1}{T} (dU + p dV) = \dots, s.s. \dots = C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$

Eks 1: Temperaturutjæmning



2 like metallklosser



$T_s =$ slutt-temp. i likevekt

$T_s = ?$
 $\Delta S' = ?$

Løsning: Her er $\Delta V \approx 0$, slik at $dS = C_V dT/T$ (for tenkt reversibel varmeutjæmning for hver av de to klossene)

Starttilstand: $S_i = S_1 + S_2 = \int_0^1 dS' + \int_0^2 dS' = C_V \ln \frac{T_1}{T_0} + C_V \ln \frac{T_2}{T_0}$
 $= C_V \ln \frac{T_1 T_2}{T_0^2}$ ($T_0 =$ vilkårlig referansetemp.)

Slutt-tilstand: $S_s = \int_{T_0}^{T_s} 2C_V dT/T = 2C_V \ln \frac{T_s}{T_0} = C_V \ln \frac{T_s^2}{T_0^2}$

$\Rightarrow \Delta S' = S_s - S_i = C_V \ln (T_s^2 / T_1 T_2)$

Like klosser $\Rightarrow$ lik $|\Delta T| = \frac{|\Delta Q|}{C_V}$ for klossene

$\Rightarrow T_s = (T_1 + T_2)/2$

$$\Rightarrow \Delta S = C_V \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} = C_V \ln \frac{4T_1 T_2 + (T_1 - T_2)^2}{4T_1 T_2} \quad (61)$$

$$= \underline{\underline{C_V \ln \left(1 + \frac{(T_1 - T_2)^2}{4T_1 T_2} \right) > 0}}$$

Som ventet er $\Delta S > 0$: Prosessen må være irreversibel, siden varme utveksles ved endelige temperaturforskjeller mellom klossene. (Reversibel prosess krever infinitesimal temperaturforskjell.)

Eks 2: Blanding av ideelle gasser

(evt: Isoterm utvidelse av ideell gass)

Før blanding:

V_1	V_2		V_c
N_1	N_2	...	N_c

Fjerner veggene $\rightarrow$

Etter blanding:

$$V = \sum_i V_i$$

$$N = \sum_i N_i$$

$$\Delta S = ?$$

c adskilte komponenter,
felles p og T

$$pV = NkT,$$

dvs samme p og T
som før blanding
(se nedenfor)

$$\Rightarrow pV_i = N_i kT; \quad i=1,2,\dots,c$$

$$\Rightarrow pV = NkT; \quad V = \sum_i V_i, N = \sum_i N_i \quad \Rightarrow V/V_i = N/N_i$$

• ideelle gasser, dvs ingen vekselvirkning mellom molekylene

$$\Rightarrow \text{uendret } \langle v_i^2 \rangle \Rightarrow \text{uendret } T$$

$$\Rightarrow \text{partialtrykk etter blanding blir } p_i = N_i kT/V$$

$$\Rightarrow p = \sum_i p_i = \sum_i N_i kT/V = NkT/V, \text{ som før blanding}$$

$$\bullet \quad dT=0 \Rightarrow dS_i = (\partial p_i / \partial T)_{V_i} dV_i = (N_i k / V_i) dV_i; \quad i=1,2,\dots,c$$

$$\Rightarrow \Delta S_i = N_i k \int_{V_i}^V dV_i / V_i = N_i k \ln(V/V_i); \quad \text{---"} \rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta S = \sum_i \Delta S_i = \underline{\underline{\sum_i N_i k \ln(V/V_i) = \sum_i N_i k \ln(N/N_i) > 0}}$$

7.02.14

4.11 Mikrofysisk tolkning av S [LHL 17.11; YF 20.8]

(62)

Termodynamisk definisjon: $dS = \delta Q_{\text{rev}} / T$

Boltzmann: $S = k \ln W$ (Mikrofysisk, statistisk definisjon)

- W = antall ulike mikroskopiske tilstander som tilsvarer en gitt makroskopisk tilstand
- Mikroskopisk tilstand for system med N partikler er bestemt ved $(\vec{r}_i, \vec{p}_i)$; $i = 1, 2, \dots, N$, dvs $6N$ variable i 3D.
- Makroskopisk tilstand er bestemt ved noen få termodynamiske variable.
- Klassisk er "faserommet" $(\vec{r}, \vec{p})$ kontinuerlig
 $\Rightarrow W$ må erstattes av sannsynlighetsfordeling (jf. kap. 9), evt. må faserommet diskretiseres
- Kvantemekanisk har vi diskrete, tellbare tilstander
 $\Rightarrow$ entydig W = antall kvantemek. tilstander (konfigurasjoner) konsistent med gitt energi
- Entropi er ekstensiv:

1	2
---	---

 $S = S_1 + S_2$

Med Boltzmann: W_j = antall mikrotilstander i delsystem j

$\Rightarrow W = W_1 \cdot W_2$ = antall mikrotilst. totalt

$\Rightarrow S = k \ln W = k \ln (W_1 \cdot W_2) = k \ln W_1 + k \ln W_2 = S_1 + S_2$

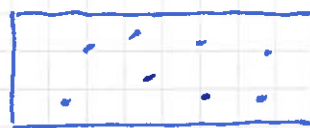
- Når $T \rightarrow 0$ er systemet i makrotilstand med lavest mulig energi, den såkalte grunntilstanden. Hvis det kun er en grunntilstand: $S(0) = k \ln 1 = 0$.
Hvis g^N mulige grunntilstander: $S(0) = k \ln g^N = Nk \ln g > 0$

Eks 1: Utvidelse av ideell gass

(63)



N molekyler i
volum V_0



N molekyler i
volum V

$\Delta S = ?$

Løsn:

Diskretisering: Del inn i små volum $\Delta = (\delta L)^3$, der vi
feks. antar at posisjoner kan måles med nøyaktighet δL .

$\Rightarrow M = V/\Delta =$ antall mulige posisjoner for hver partikkel (molekyl)
($M_0 = V_0/\Delta$) i boks med volum V

$\Rightarrow M^N =$ antall ulike mikrotillstander for N molekyler i vol. V

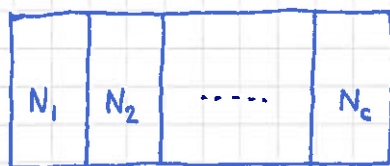
$\Rightarrow S(V) = k \ln W = k \ln M^N = Nk \ln M = Nk \ln (V/\Delta)$

$\Rightarrow \Delta S = S(V) - S(V_0) = Nk \ln (V/\Delta) - Nk \ln (V_0/\Delta)$

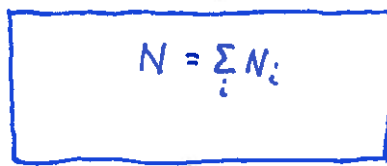
$$= \underline{\underline{Nk \ln (V/V_0)}}$$

som med termodynamikk s. 61; dvs mikrodef. ($S = k \ln W$)
er konsistent med makrodef. ($dS = dQ_{rev}/T$).

Eks 2: Blanding av ideelle gasser



S_0



S

$\Delta S = S - S_0 = k \ln W$, der $W =$ antall måter vi kan bytte om
ulike partikler på (inkl. ingen ombytter!)

$$\Rightarrow W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_c!}$$

Sjekk for $c=2$ og $N_1 = N_2 = 2$:



OK: $\frac{4!}{2! 2!} = \frac{24}{2 \cdot 2} = 6 = \text{antall ulike mikrotilstander som svarer til samme "makrotilstand"}$

Bruker Stirlings formel: $N! \approx \sqrt{2\pi N} N^N e^{-N}$ for $N \gg 1$

$$\Rightarrow \ln N! \approx \ln \sqrt{2\pi} + \ln \sqrt{N} + N \ln N - N \approx \underline{N \ln N - N}$$

$$\begin{aligned} \left[\ln N! = \ln(1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot N) = \sum_{x=1}^N \ln x \approx \int_1^N \ln x dx = \int_1^N (x \ln x - x) \right. \\ \left. = N \ln N - N + 1 \approx \underline{N \ln N - N} \right] \end{aligned}$$

Dermed:

$$\begin{aligned} \Delta S' &= k \ln W = k \left\{ \ln N! - \sum_i \ln N_i! \right\} \\ &\approx k \left\{ N \ln N - N - \sum_i [N_i \ln N_i - N_i] \right\} \\ &= k \left\{ (\sum_i N_i) \ln N - \sum_i N_i \ln N_i \right\} \\ &= k \left\{ \sum_i N_i [\ln N - \ln N_i] \right\} \\ &= \underline{\underline{k \sum_i N_i \ln \frac{N}{N_i}}} \end{aligned}$$

som med termodynamikk s. 61.

5. Termodynamiske potensialer og relasjoner [LHL 17] (65)

Ulike energistørrelser er nyttige i ulike situasjoner:

$$U = \text{indre energi} ; \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$H = U + pV = \text{entalpi} ; \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

5.1 Helmholtz fri energi F [LHL 17.6]

$$F \stackrel{\text{def}}{=} U - TS$$

[Kreasjon av system i omgivelser med konstant temperatur T fordrer et arbeid F ; i tillegg får du varmen $T \cdot S$ "gratis" fra omgivelsene : $U = F + TS$.]

[Eller: Annihilasjon av system med energi U og entropi S kan frigjøre et arbeid F , mens varmen TS må argis til omgivelsene slik at vi blir kvitt entropien S .]

Ser på en liten endring i F :

$$dF = d(U - TS) = \underbrace{dU - T ds}_{-p dV} - S dT \quad (\text{pga TDI})$$

$$\Rightarrow \boxed{dF = -p dV - S dT}$$

$\Rightarrow$ vi ser at V og T er de to naturlige variable for F ;
i prosesser med konstante V og T er $dF=0$, dvs $F = \text{konst.}$;
hvis $T = \text{konst.}$ er $dF = -p dV = \text{arbeid utført på systemet}$,
derfor symbolet A i enkelte bøker ("Arbeit")

Med $F = F(V, T)$ er $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT$

(66)

$$\Rightarrow p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad \text{og} \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \left(\text{siden } \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right)$$

Sammenhengen med statistisk mekanikk:

$$Z = e^{-\beta F}$$

dus $\beta F = -\ln Z \Rightarrow F = -kT \ln Z$

Sjekk:

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = F + \beta \left(\frac{\partial F}{\partial \beta}\right)_V$$

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial F}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{\partial F}{\partial \beta} \cdot \left(\frac{-1}{kT^2}\right)$$

$$= \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \sum_j e^{-\beta E_j} \right\} = \frac{1}{Z} \sum_j E_j e^{-\beta E_j}$$

$$= \langle E \rangle \quad (\text{OK!})$$

Videre er f.eks:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k \ln Z + kT \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

$$G \stackrel{\text{def}}{=} U - TS + pV$$

$$\text{dvs: } G = F + pV = H - TS$$

[Kreasjon av system med indre energi U , volum V og entropi S i omgivelser med konstant trykk p og konstant temperatur T fordrer et arbeid G ; varmen TS fås gratis fra omgivelsene, arbeidet pV mot det ytre trykket er nødvendig for å rydde plass til systemet, jf. entalpien s. 25.]

Ser på endring i G :

$$dG = dU - TdS - SdT + p dV + V dp$$

$$\text{TDI: } TdS = dU + p dV$$

$$\Rightarrow \boxed{dG = -S dT + V dp}$$

$\Rightarrow$ ser at T og p er naturlige variable for G ;

i prosesser med konstant T og p er $dG=0$, dvs $G=\text{konst.}$

$$\text{Siden } dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \quad \text{når } G = G(T, p), \text{ har vi}$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad \text{og} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

og dermed

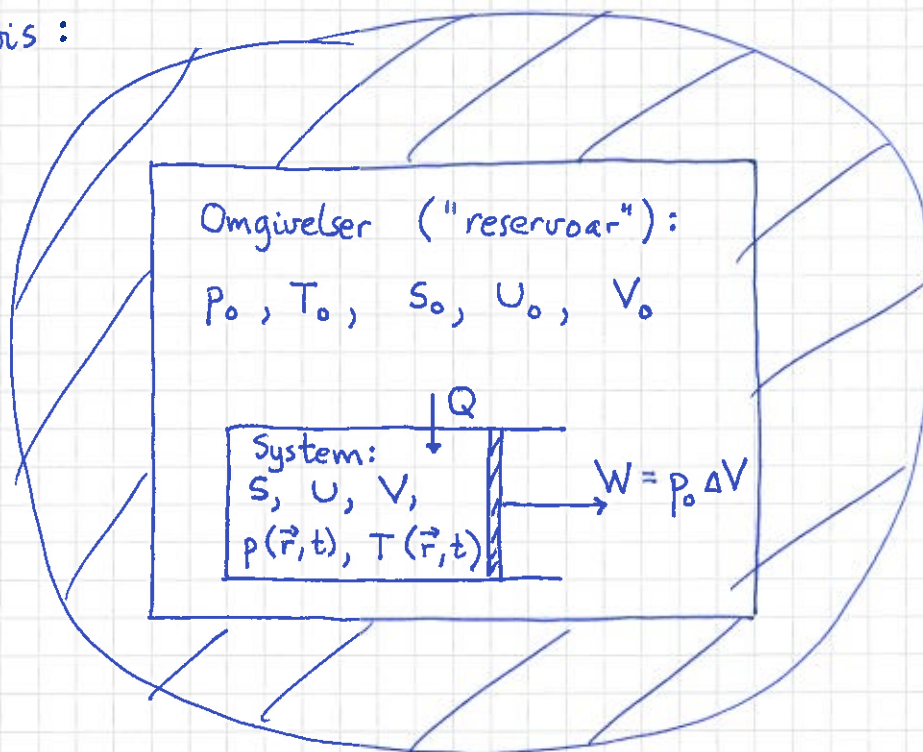
$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Nyttig likevektsbetingelse :

(68)

G er minimal for system i likevekt med omgivelser ^{med} gitt trykk og temperatur

Bevis :



Pga termisk (Q) og mekanisk (W) kontakt mellom system og omgivelser, vil systemet gå mot likevekt :

$$p(\vec{r}, t) \rightarrow p_0 \quad ; \quad T(\vec{r}, t) \rightarrow T_0$$

For "totalsystemet" = omgivelser + system :

$$\Delta V_t = \Delta V_0 + \Delta V = 0 \quad (V_t = V_0 + V = \text{konst.})$$

$$\Delta U_t = \Delta U_0 + \Delta U = 0 \quad (1.\text{lov})$$

$$\Delta S_t = \Delta S_0 + \Delta S \geq 0 \quad (2.\text{lov})$$

For omgivelsene (som hele tiden er i likevekt, ved p_0, T_0) :

$$T_0 \Delta S_0 = \Delta U_0 + P_0 \Delta V_0 \quad (\text{T.D.I.})$$

$$\Rightarrow T_0 \Delta S \geq -T_0 \Delta S_0 = -\Delta U_0 - p_0 \Delta V_0 = \Delta U + p_0 \Delta V \quad (69)$$

$$\Rightarrow \Delta(U - T_0 S + p_0 V) \leq 0$$

$$\Rightarrow \Delta G \leq 0 \quad ; \quad G = U - T_0 S + p_0 V$$

Dvs: systemet går mot likevekt, p_0 og T_0 , via spontane prosesser som minimerer Gibbs fri energi (ged)

- Merk at likevektsverdiene p_0 og T_0 inngår i G , i kombinasjon med U , S og V (som beskriver systemet på vei mot likevekt).
- Aktuelle veier mot likevekt :
 - utveksling av varme Q og/eller arbeid W
 - kjemiske reaksjoner
 - faseoverganger

Eks: Grafitt vs diamant [To ulike faste faser av karbon.]

Ved hvilket trykk er grafitt og diamant like stabile?
Hvorfor eksisterer diamanter ved normalt trykk?

Løsning:

Ved normale betingelser ($T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ atm}$):

$$\Delta g^\circ = \Delta G^\circ / n = g_d^\circ - g_g^\circ \approx 2.9 \text{ kJ}$$

(dvs grafitt mest stabilt)

Fra s. 67: $V = (\partial G / \partial p)_T \Rightarrow v = \frac{V}{n} = \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T$ (70)

$T = \text{konst.}$
 $\Rightarrow$

$$dg = v dp$$

Molare volum:

$$v_d = \frac{m_d}{\rho_d} = \frac{12 \text{ g}}{3.5 \text{ g/cm}^3} = 3.43 \text{ cm}^3$$

$$v_g = \frac{m_g}{\rho_g} = \frac{12 \text{ g}}{2.3 \text{ g/cm}^3} = 5.22 \text{ cm}^3$$

Antas uavhengige av trykket (dvs liten kompressibilitet, se s. 12)

$$\Rightarrow \int_{g^0}^g dg = g - g^0 = \int_{p_0}^p v dp \approx v \cdot (p - p_0)$$

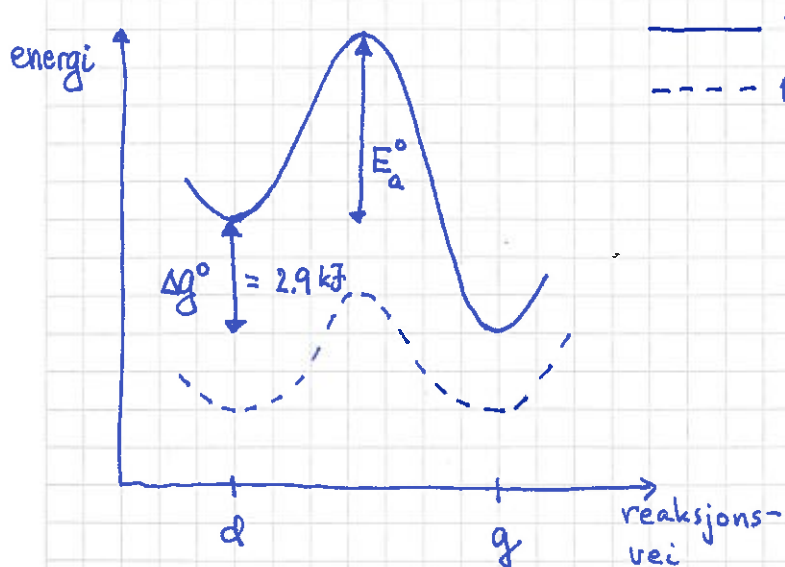
Like stabile når $g_d = g_g$

$$\Rightarrow g_d^0 + v_d (p - p_0) = g_g^0 + v_g (p - p_0)$$

$$\Rightarrow p = p_0 + (g_d^0 - g_g^0) / (v_g - v_d)$$

$$= p_0 + 2.9 \cdot 10^3 \text{ Nm} / 1.79 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$= \underline{\underline{1.6 \cdot 10^4 \text{ atm}}}$$



Siden diamanter (d) har lang levetid (enig!?) ved normalt trykk, må det være en høy energibarriere,

$$E_a^0 \gg kT,$$

som forsinker (hindrer!) spontan omdannelse av diamant til grafitt.

5.4 Maxwell-relasjonene [LHL 17.6]

71

Potensialer (Energifunksjoner):

$$U, \quad H = U + pV, \quad F = U - TS, \quad G = U + pV - TS$$

Tilhørende differensialer:

$$dU = T dS - p dV$$

$$dH = dU + p dV + V dp = T dS + V dp$$

$$dF = -S dT - p dV$$

$$dG = -S dT + V dp$$

⇒ Naturlige variable er:

$$U(S, V), \quad H(S, p), \quad F(T, V), \quad G(T, p)$$

Vi har generelt:

$$df = u dx + v dy$$

↑
↑
↑
variable

↑
potential

variable

$$\Rightarrow u = \left(\frac{f_e}{x_e} \right)_{x_y}, \quad v = \left(\frac{f_e}{y_e} \right)_{x_x}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_y \quad \text{Maxwell-relasjonene}$$

$$\text{Eks: } T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v$$

Legendre transformasjon og variabelskifte

Har $U(S, V)$ med $dU = T dS - p dV$, dvs $T = (\partial U / \partial S)_V$,
 Ønsker en funksjon av T og V . $p = -(\partial U / \partial V)_S$

Oppnås med en Legendretransf:

$$F = U - TS$$

ny funksjon $\uparrow$ gml funksjon $\uparrow$ gml variabel $\nwarrow$
 ny variabel = $\partial(\text{gml funk}) / \partial(\text{gml var})$

$$dF = dU - T dS - S dT = -p dV - S dT$$

dvs $F = F(V, T)$ med $p = -(\partial F / \partial V)_T$ og $S = -(\partial F / \partial T)_V$

Hvis vi ønsker en funksjon av S og p :

$$H = U - (-p) V = U + p V$$

ny funk. $\uparrow$ gml funk. $\uparrow$ ny var. $\uparrow$ gml var.

$$dH = dU + p dV + V dp = T dS + V dp$$

dvs $H = H(S, p)$ med $T = (\partial H / \partial S)_p$ og $V = (\partial H / \partial p)_S$

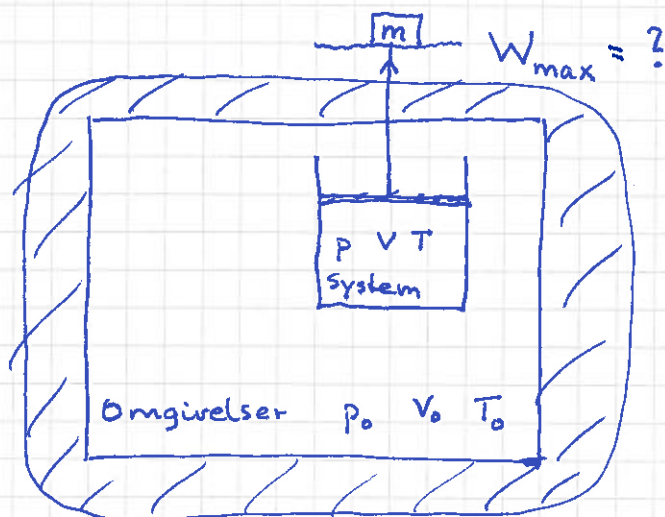
Hvis vi ønsker funk. av p og T :

$$G = F - (-p) V = F + p V$$

ny funk. $\uparrow$ gml funk. $\uparrow$ ny var. $\uparrow$ gml var.

$$dG = dF + p dV + V dp = -S dT + V dp$$

dvs $G = G(T, p)$ med $S = -(\partial G / \partial T)_p$ og $V = (\partial G / \partial p)_T$



Max. arbeid ut, eksergien,
oppnås med reversibel
prosess mot likevekt
($p \rightarrow p_0$, $T \rightarrow T_0$)

Som på s. 68: ($t \hat{=}$ totalsystem, termisk lukket)

$$\Delta S_t = \Delta S_0 + \Delta S = 0 \quad (\text{reversibel!})$$

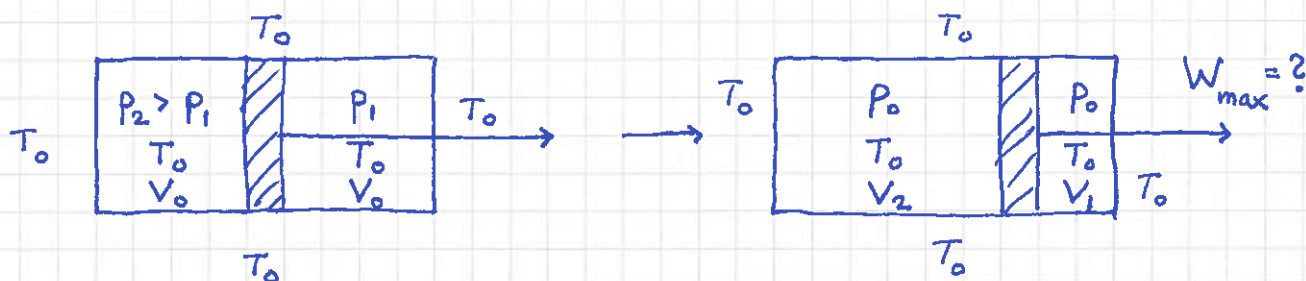
$$\Delta U_t = \Delta U_0 + \Delta U = -W_{\max} \quad (1.\text{lov})$$

$$\Delta V_t = \Delta V_0 + \Delta V = 0$$

$$T_0 \Delta S_0 = \Delta U_0 + p_0 \Delta V_0 \quad (\text{TDI for "omgivelsene"})$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow W_{\max} &= -\Delta U_t = -\Delta U - \Delta U_0 \\ &= -\Delta U - T_0 \Delta S_0 + p_0 \Delta V_0 \\ &= -\Delta U + T_0 \Delta S - p_0 \Delta V \\ &= -\Delta(U - T_0 S + p_0 V) \\ &= -\Delta G \end{aligned}$$

- Som ventet inngår $-p_0 \Delta V$ i $W_{\max}$: utvidelse mot omgivende trykk p_0 er ikke nyttig arbeid ut!
- "System + Omgivelser" kan være to "delsystemer" som sammen går reversibelt mot en felles likevekt.



- Finn maksimalt arbeid ved å beregne eksergien, $-\Delta G$
- Beregn $W_{\max}$ "direkte"

Løsning:

- $-\Delta G = -\Delta(U - T_0 S + P_0 V) = -\Delta U + T_0 \Delta S - P_0 \Delta V$
med U , S og V for systemet {gass 1 + gass 2}.
Her er $\Delta V = 0$ (dvs $2V_0 = V_1 + V_2$) og $\Delta U = 0$ (fordi begge gassene gjennomgår reversibel isoterm volumendring, og $U = U(T)$ for ideell gass), men $\Delta S \neq 0$.

$$\text{Fra s. 58: } dS = C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \stackrel{dT=0}{=} nR \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S_1 = n_1 R \ln(V_1/V_0) < 0, \quad \Delta S_2 = n_2 R \ln(V_2/V_0) > 0$$

$$\Rightarrow W_{\max} = -\Delta G = T_0 (\Delta S_1 + \Delta S_2) = RT_0 \left[n_1 \ln \frac{V_1}{V_0} + n_2 \ln \frac{V_2}{V_0} \right]$$

Uttrykt ved gitte størrelser P_1 , P_2 og V_0 :

$$n_1 RT_0 = P_1 V_0 = P_0 V_1, \quad n_2 RT_0 = P_2 V_0 = P_0 V_2$$

$$\Rightarrow V_1/V_0 = P_1/P_0, \quad V_2/V_0 = P_2/P_0$$

$$\text{og (ved addisjon)} \quad (P_1 + P_2) V_0 = P_0 (V_1 + V_2) = 2 P_0 V_0 \Rightarrow P_0 = \frac{P_1 + P_2}{2}$$

$$\Rightarrow W_{\max} = P_1 V_0 \ln \frac{2 P_1}{P_1 + P_2} + P_2 V_0 \ln \frac{2 P_2}{P_1 + P_2} \quad (\geq 0)$$

- Direkte utregning:

Arbeid utført av gass 2:

$$W_2 = \int_{V_0}^{V_2} p(V_2) dV_2 = n_2 RT_0 \int_{V_0}^{V_2} \frac{dV_2}{V_2} = n_2 RT_0 \ln \frac{V_2}{V_0} \quad (> 0)$$

Arbeid utført av gass 1:

$$W_1 = \int_{V_0}^{V_1} p(V_1) dV_1 = \dots = n_1 RT_0 \ln \frac{V_1}{V_0} \quad (< 0)$$

Arbeid på omgivelsene:

$$W = W_1 + W_2 = n_1 RT_0 \ln \frac{V_1}{V_0} + n_2 RT_0 \ln \frac{V_2}{V_0}$$

- Kommentar: Reversibel volumendring skjer her i termisk likevekt med omgivelser med temp. T_0 , dvs isotermt, og med ideelle gasser er da $\Delta U_1 = \Delta U_2 = 0$. Men med termisk kontakt mellom system og omgivelser utveksles varme; $Q_2 = T_0 \Delta S_2 > 0$ overføres fra omgivelsene til gass nr 2 når denne utvider seg og utfører positivt arbeid W_2 , mens $Q_1 = T_0 \Delta S_1 < 0$, dvs gass nr 1 avgir varme til omgivelsene når denne presses sammen og utfører negativt arbeid W_1 . Netto varme mottatt fra omgivelsene omsettes i nyttig arbeid, $W = Q_1 + Q_2$.

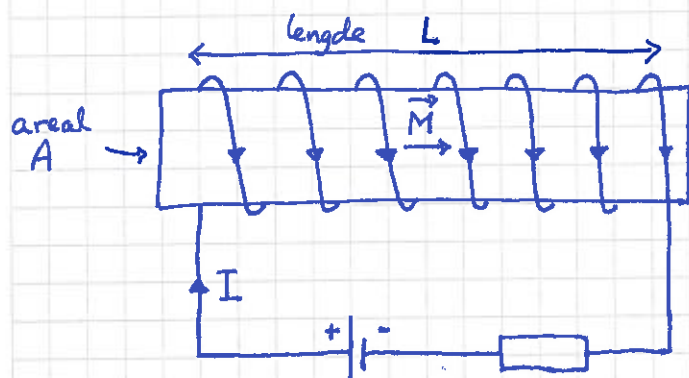
- Øving 8: Eksergi ved temperaturutjævnning
(se også PCH 5.3)

6.2 Magnetiske systemer

76

Magnetisk materiale = system med stort antall magnetiske dipoler
⇒ Termodynamikk kan anvendes!

Bruker grunnleggende elmag til å finne arbeidsleddet δW :



Lang, tettviklet spole med magnetisk kjerne; n viklinger pr lengdeenhet, volum $V = L \cdot A$

Amperes lov $\Rightarrow |\vec{H}| = H = n I$

$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})$; $\vec{M}$ = magnetisering = magn. moment pr volumenhet

Anta uniforme $\vec{B}$, $\vec{H}$, $\vec{M}$ og $\vec{B} \parallel \vec{H} \parallel \vec{M}$

⇒ kan bruke skalare størrelser, $B = \mu_0 (H + M)$

Tidsavhengig $I \Rightarrow dB/dt \neq 0 \Rightarrow$ induisert elektrisk felt

⇒ elektriske krefter på ladninger i bevegelse (I ; "omgivelsene")

⇒ arbeid av system på omgivelsene, pr tidsenhet:

$$\frac{\delta W}{dt} = \mathcal{E} I = - \frac{d\Phi}{dt} \cdot I = - N A \frac{dB}{dt} \cdot I$$

$$= - n L A \frac{dB}{dt} I = - n V \frac{dB}{dt} I = - V \frac{dB}{dt} \cdot H$$

$$\Rightarrow \delta W = - V H dB = - V \mu_0 H (dH + dM)$$

$$1. \text{ ledd: } - d \left(V \cdot \frac{1}{2} \mu_0 H^2 \right) = - V \mu_0 H dH \quad (\text{med } V = \text{konst.})$$

dvs endring i. vakuumergien

Så, med system = magnetisk materiale, uten vakuumenergi:

(77)

$$dW = -V \mu_0 H dM$$

Siden M = magn. moment pr volumenhet, er

$\mathcal{M} = M \cdot V$ = totalt magn. moment (ekstensiv størrelse!)

Dermed:

$$dW = -\mu_0 H d\mathcal{M}$$

Dvs: analogt $p dV$ med $p \leftrightarrow -\mu_0 H$, $V \leftrightarrow \mathcal{M}$

Kan nå skrive ned diverse termodynamiske analogier:

	Gass	Magnetisk materiale
TD I	$TdS = dU + pdV$	$TdS = dU - \mu_0 H d\mathcal{M}$
Entalpi	$H = U + pV$	$H = U - \mu_0 H \mathcal{M}$
Helmholtz fri energi	$F = U - TS$	$F = U - TS$
Gibbs fri energi	$G = H - TS$	$G = U - \mu_0 H \mathcal{M} - TS$
Differensialer	$dH = TdS + Vdp$ $dF = -SdT - p dV$ $dG = -SdT + Vdp$	$dH = TdS - \mu_0 \mathcal{M} dH$ $dF = -SdT + \mu_0 H d\mathcal{M}$ $dG = -SdT - \mu_0 \mathcal{M} dH$
Tilstandsligning	$f(p, V, T) = 0$	$f(H, \mathcal{M}, T) = 0$

Eks: Curies lov: $\mathcal{M}(H, T) = A \cdot H/T$ ($A = \text{konst.}$)

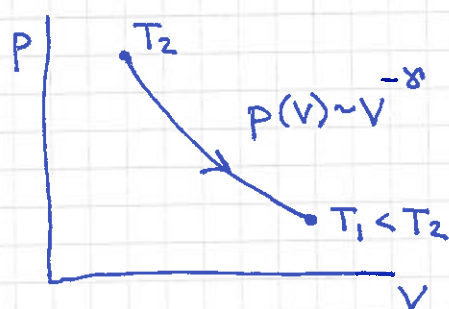
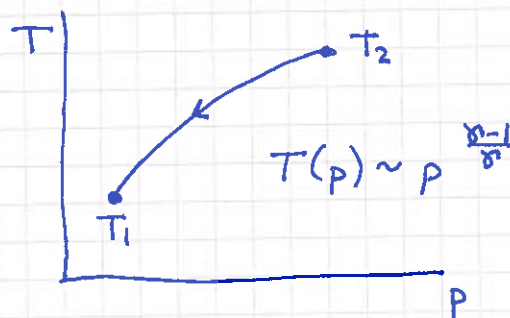
[Svakt felt, lineær respons, paramagnet (ikke-v.v. spin), ex. 4]

26.02.14

Eks: Magnetisk kjøling (Adiabatisk demagnetisering)

(78)

Adiabatisk ^{trykkreduksjon} (utvidelse) gir kjøling: (anta ideell gass)

 $\Rightarrow$ 

$\Rightarrow$ For paramagnet ventes avkjøling hvis ytre magnetfelt $\mathcal{H}$ skrues av adiabatisk.

Med gass og $p dV$ -arbeid: $[H = U + pV]$

$$dQ = T dS = dU + p dV = dH - V dp$$

$$= (\partial H / \partial T)_p dT + (\partial H / \partial p)_T dp - V dp$$

Fra s. 25: $C_p = (\partial H / \partial T)_p$ $[dp=0 \Rightarrow \frac{dQ}{dT} = \frac{\partial H}{\partial T}]$

Videre, siden

$$T dS = dU + p dV \Rightarrow (\partial U / \partial V)_T = T (\partial p / \partial T)_V - p \quad (\text{PCH 4.18})$$

må vi ha at

$$T dS = dH - V dp \Rightarrow (\partial H / \partial p)_T = -T (\partial V / \partial T)_p + V$$

slik at

$$dQ = C_p dT - T (\partial V / \partial T)_p dp$$

Dermed, med para-magnet og $-\mu_0 \mathcal{H} dM$ -arbeid, har vi:

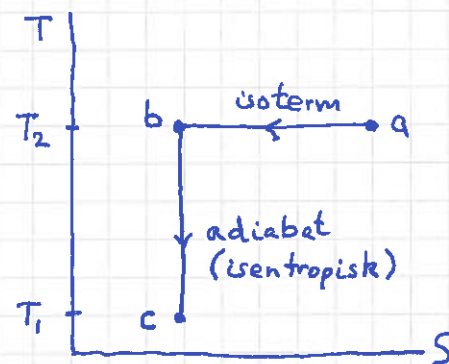
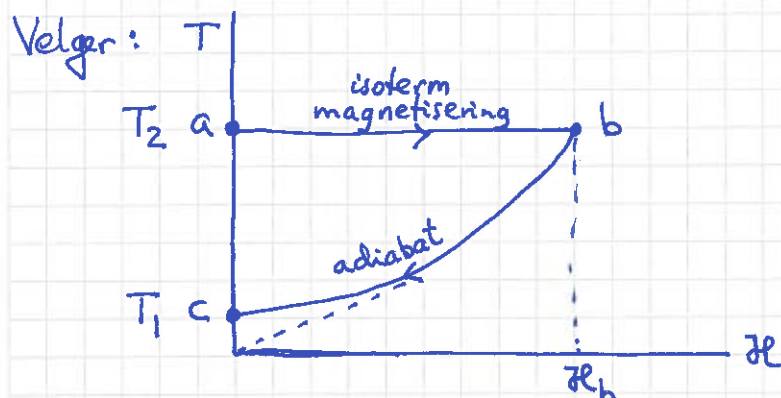
$$dQ = C_{\mathcal{H}} dT + \mu_0 T (\partial M / \partial T)_{\mathcal{H}} d\mathcal{H}$$

med $C_{\mathcal{H}} = (dQ/dT)_{\mathcal{H}} = \cancel{dH/dT} (dH/dT)_{\mathcal{H}}$

Vi vet at økt temp. (med $\mathcal{H} = \text{konst.}$) gir redusert innretning av spinn, dvs redusert M , dvs $(\partial M / \partial T)_{\mathcal{H}} < 0$

[F.eks. Curies lov: $M = A\mathcal{H}/T \Rightarrow (\partial M / \partial T)_{\mathcal{H}} = -A\mathcal{H}/T^2 < 0$; ok!]

$\Rightarrow$ Med $dQ = 0$ (adiabatisk prosess) vil dT og $d\mathcal{H}$ ha samme fortegn $\Rightarrow$ Arkjøling med $d\mathcal{H} < 0$.



a: $\mathcal{H} = 0$, $M = 0$, termisk likevekt med f.eks. flytende He reservoar, $T_2 \approx 4\text{K}$

a $\rightarrow$ b: økende grad av innretning av spinn langs $\vec{\mathcal{H}}$, dvs økt M , og avtagende entropi ($\Delta S < 0$), varme avgis til omgivelsene ($Q_2 = T_2 \Delta S < 0$)

b $\rightarrow$ c: reduserer ytre felt fra $\mathcal{H}_b$ til 0; varmeisoleret; negativ $d\mathcal{H} \Rightarrow$ negativ dT ; arkjøling!

$Q = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$ (antar reversibel prosess)

$\Rightarrow \Delta M = 0$ (siden $S = S(M)$, se øving 8)

$\Rightarrow \Delta(\mathcal{H}/T) = 0$ (siden $M = M(\mathcal{H}/T)$, se øving 4)

$\Rightarrow \mathcal{H}/T = \text{konst.}$

$\Rightarrow T(\mathcal{H}) = \mathcal{H} \cdot (T_b / \mathcal{H}_b) \xrightarrow{\mathcal{H} \rightarrow 0} 0$

I praksis vil vekselvirkning mellom spinnene resultere

i $B \neq 0$ selv om ytre felt skrues av $\Rightarrow T_1 > 0$

7. Materielt åpne systemer [LHL 17.9]

80

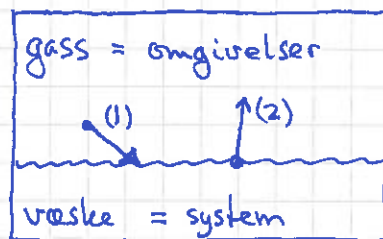
7.1 Kjemisk potensial

Mekanisk åpent system: Utveksling av arbeid med omgivelsene

Termisk — " — : — " — varme — " —

Materielt — " — : — " — partikler — " —

Eks 1: Faselikevekt



(1) kondensasjon, $dN > 0$

(2) fordamping, $dN < 0$

Eks 2: Kjemisk reaksjon



Med $c=1$ komponent:

$$dU = T dS - p dV + \mu dN$$

dvs partikler inn/ut av systemet bærer med seg energien

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (= \text{det kjemiske potensial})$$

pr partikkel når S og V holdes konstant ($dS = dV = 0$).

Som regel mest hensiktsmessig med p og T som frie variable

$\Rightarrow$ vi bruker $G = U + pV - TS$ (= Gibbs fri energi)

$$\text{med } dG = dU + p dV - T dS + V dp - S dT$$

$$= \mu dN + V dp - S dT$$

(81)

$$\Rightarrow \boxed{\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,T}} = \text{endring i } G \text{ pr tilført partikkel} \\ \text{med } p \text{ og } T \text{ holdt konstant}$$

Med flere komponenter :

$$N_i \rightarrow N_i + 1 \Rightarrow G \rightarrow G + \mu_i \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (p, T \text{ konst.})$$

$$dG = V dp - S dT + \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i$$

med $\boxed{\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p,T, N_{j \neq i}}}$ = kjemisk potensial for partikkeltype i ; generelt er $\mu_1 \neq \mu_2 \neq \dots \neq \mu_c$

Med $c=1$ kan vi skrive (siden $G = U + pV - TS$ er ekstensiv)

$$G = g \cdot N \quad ; \quad g(p, T) = \text{Gibbs fri energi pr partikkel}$$

Dermed er

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,T} = g(p, T) = G/N \quad (\text{dvs } \mu \text{ er } \underline{\text{intensiv}})$$

Med $c > 1$ innebærer ekstensiv G at

$$G(p, T, \lambda N_1, \lambda N_2, \dots, \lambda N_c) = \lambda \cdot G(p, T, N_1, N_2, \dots, N_c)$$

(dvs: skalering av hele systemet med faste molbrøker $x_i = N_i/N$)

$$\Rightarrow \mu_i(p, T, \lambda N_1, \dots, \lambda N_i, \dots, \lambda N_c) = \frac{\partial G(p, T, \lambda N_1, \dots, \lambda N_i, \dots, \lambda N_c)}{\partial (\lambda N_i)} \\ = \frac{\lambda \partial G(p, T, N_1, \dots, N_i, \dots, N_c)}{\lambda \partial N_i} = \mu_i(p, T, N_1, \dots, N_i, \dots, N_c)$$

dvs μ_i er intensive variable, dvs uendret ved skalering med faste molbrøker

$\nabla p \neq 0 \Rightarrow$ netto massestrøm fra høy mot lav p

$\nabla T \neq 0 \Rightarrow$ netto varmemestrøm fra høy mot lav T

$\nabla \mu_i \neq 0 \Rightarrow$ kan oppnå $\Delta G < 0$ ved forflytning av type- i -partikler fra høy mot lav μ_i

$\Rightarrow$ Et system i likevekt har p , T og alle μ_i konstante over hele systemet

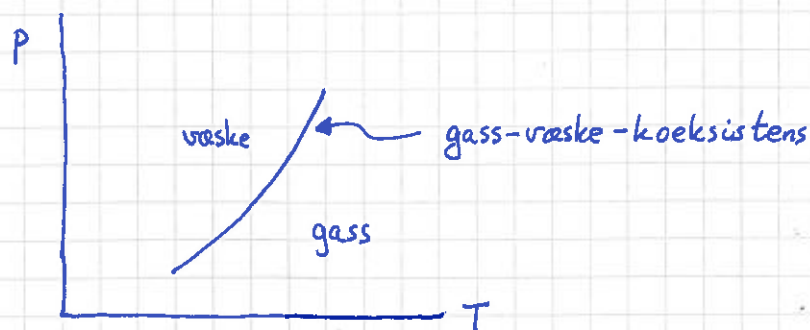
Eks: $\text{H}_2\text{O} (g) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} (l)$

gass (g)			
μ_g	p	T	
μ_v	p	T	
væske (l)			

• $\mu_g > \mu_v \Rightarrow \Delta G = (\mu_v - \mu_g) \Delta N < 0$ hvis ΔN molekyler kondenserer

• $\mu_g < \mu_v \Rightarrow \Delta G = (\mu_g - \mu_v) \Delta N < 0$ hvis ΔN molekyler fordampes

- Likevekt (Koeksistens) mellom gass- og væskefasen kun mulig hvis $\mu_g(p, T) = \mu_v(p, T)$, som fastlegger damptrykk-kurven:



(Mer om dette snart.)

7.3 Ideelle blandinger

(83)

Idealisert modell:

1. Blandingsentropi som med ideelle gasser

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k \sum_{j=1}^c N_j \ln x_j \quad ; \quad x_j = \frac{N_j}{N} \quad (\text{se s. 61})$$

2. Ekstensive størrelser som U, V endres ikke ved blanding

$$a: \textcircled{A} \quad \textcircled{B} \quad b: \textcircled{B} \quad \textcircled{A} \quad U_a = U_b$$

Gjelder for ideelle gasser; god tilnærming for isotop-blandinger, blanding av lignende molekyler, for løsemiddelet i svake oppløsninger, og for kjemiske likevekter.

Modellen gir:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + kT \ln x_i$$

Her er:

μ_i = kjemisk pot. for komponent i i blanding

μ_i° = ————— " ————— ren komponent i ($= \mu_i^\circ(p, T)$)

$x_i = N_i / N$ (molbrøk)

Beweis:

$$S = S_0 + \Delta S_{\text{mix}} \quad (S_0 = \text{entropi for blanding})$$

$$G = U + pV - TS$$

$$= G_0 - T \Delta S_{\text{mix}} \quad (G_0 = U + pV - TS_0 = \text{Gibbs fri energi for blanding})$$

$$G_0 = \sum_{j=1}^c G_{0j} = \sum_{j=1}^c \mu_j^\circ N_j \quad (\text{Rene komponenter: } \mu_j^\circ = G_{0j} / N_j)$$

Dermed:

$$G = \sum_{j=1}^c \mu_j^\circ N_j - T \sum_{j=1}^c (-k) N_j \ln x_j$$

$$= \sum_j N_j (\mu_j^\circ + kT \ln x_j)$$

$$\Rightarrow \mu_i = \frac{\partial G}{\partial N_i} = \mu_i^\circ + kT \ln x_i + \sum_j N_j kT \frac{1}{x_j} \frac{\partial x_j}{\partial N_i}$$

Her er

$$\sum_j \frac{N_j}{x_j} \frac{\partial x_j}{\partial N_i} = \sum_j \frac{N_j}{(N_j/N)} \frac{\partial x_j}{\partial N_i} = N \sum_j \frac{\partial x_j}{\partial N_i}$$

$$= N \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_j x_j = N \frac{\partial}{\partial N_i} (1) = 0$$

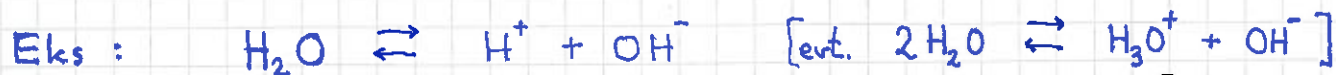
$$\Rightarrow \mu_i = \mu_i^\circ + kT \ln x_i \quad (\text{som vi skulle vise})$$

Dermed har vi også for blandinger:

$$G = \sum_{j=1}^c \mu_j N_j$$

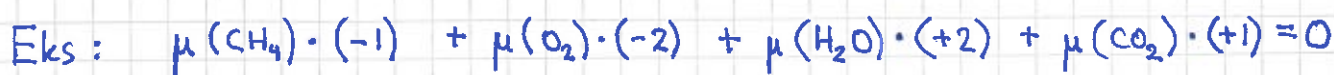
7.4 Kjemiske likevekter

Generelt: reaktanter $\rightleftharpoons$ produkter



Termodynamisk likevekt når G er minimal (for gitt p, T)

$$\Rightarrow dG = 0 \Rightarrow \sum_j \mu_j dN_j = 0$$



$\nu_j = \frac{dN_j}{dz}$ = støkiometrisk heltall = endring i N_j
 pr enkeltreaksjon; dz = antall enkeltreaksjoner

Velger (f.eks.) $\nu_j > 0$ for produkter, $\nu_j < 0$ for reaktanter

X_j = molekyltype j

$\Rightarrow$ Reaksjonsligning (generelt): $\sum_j \nu_j X_j = 0$

Likerevtskriterium (gitt p, T): $\sum_j \nu_j \mu_j = 0$

Hvis vi kan anta ideell blanding,

$$\mu_j = \mu_j^\circ + kT \ln x_j$$

($x_j = N_j/N$ = molbrøk)

(μ_j° = kjem. pot. for rent stoff j)

får vi

$$\sum_j \nu_j (\mu_j^\circ + kT \ln x_j) = 0$$

$$\Rightarrow \sum_j \nu_j \ln x_j = -\frac{1}{kT} \sum_j \nu_j \mu_j^\circ$$

$$\Rightarrow \sum_j \ln x_j^{\nu_j} = \ln \prod_j x_j^{\nu_j} = \frac{-\sum_j \nu_j \mu_j^\circ}{kT}$$

$$\Rightarrow \boxed{\prod_{j=1}^c x_j^{\nu_j} = K(T)}$$

Guldberg-Waages massevirkningslov

[1864; 150-årsjubileum 11.03.2014,
 festmøte i Oslo!]

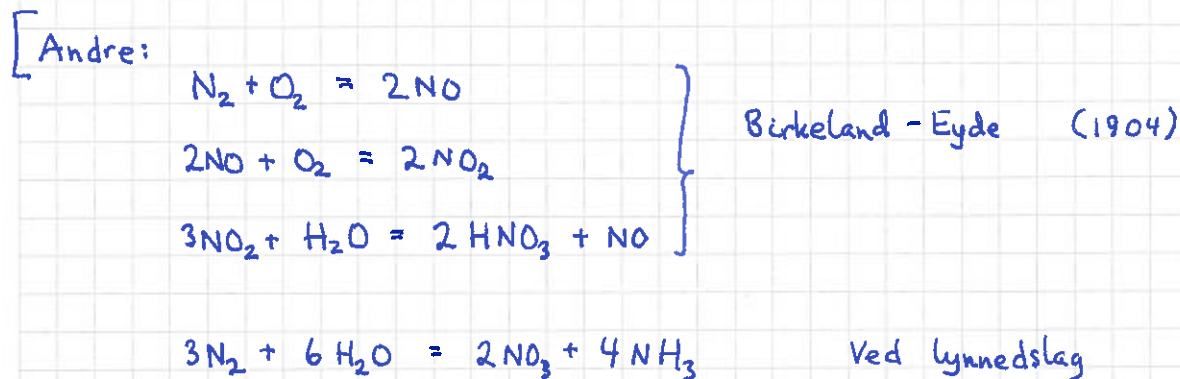
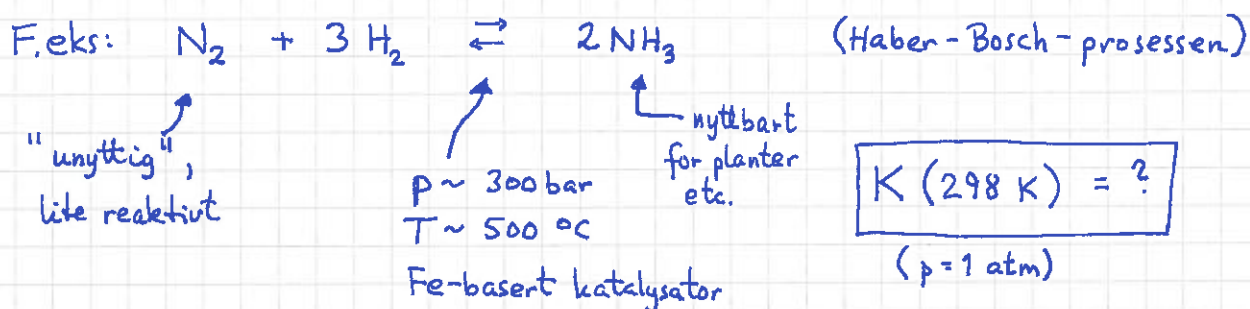
Her er

$$K(T) = \exp\left\{-\frac{\sum_j \nu_j \mu_j^\circ}{kT}\right\} = \text{likerevtskonstanten}$$

[For reell blanding: $\mu_j = \mu_j^\circ + kT \ln a_j$; a_j = aktiviteten]

Eks: Nitrogenfiksering

(86)



Fra NIST Chemistry WebBook (webbook.nist.gov):

	H° (kJ/mol)	S° (J/mol·K)	$\Rightarrow G^\circ = H^\circ - TS^\circ$ (kJ/mol)
H_2	0	130.68	-38.94
N_2	0	191.61	-57.10
NH_3	-45.90	192.77	-103.35

(H° = dannelsesentalpi)

$$\Rightarrow \Delta G_{\text{rxn}}^\circ = [-103.35 \cdot (+2) - 57.10 \cdot (-1) - 38.94 \cdot (-3)] \text{ kJ/mol}$$

$$= -32.78 \text{ kJ/mol} \quad \left(= \sum_j \nu_j \mu_j^\circ ; \text{ pr mol} \right)$$

$$\Rightarrow K(298 \text{ K}) = \exp \left\{ \frac{+32.78 \cdot 10^3 / 6.02 \cdot 10^{23}}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 298} \right\} = \underline{\underline{5.9 \cdot 10^5}}$$

Dvs:

$$\frac{x(\text{NH}_3)^2}{x(\text{N}_2) \cdot x(\text{H}_2)^3} = 5.9 \cdot 10^5 ; \quad x_j = N_j / N = g_j / g = p_j / p$$

$$g_j = N_j / V$$

Fase = homogent (del-) system

Eks:

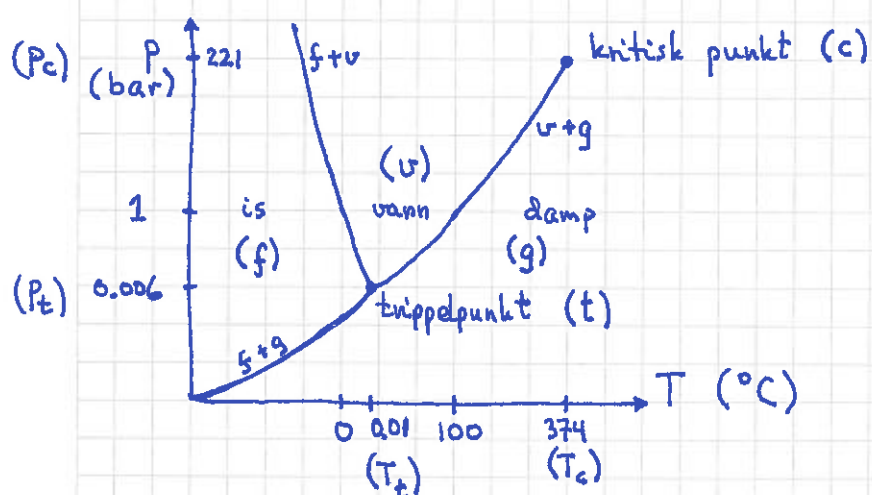
Ren gass, væske eller fast stoff

Gassblanding (Luft = $N_2 + O_2 + CO_2 + H_2O + \dots$)

Væskeblanding (Vin = $H_2O + C_2H_5OH + \dots$)

Fasediagram = oversikt over hvilke faser vi har i likevekt ved (f.eks.) gitt p og T

Eks: H_2O



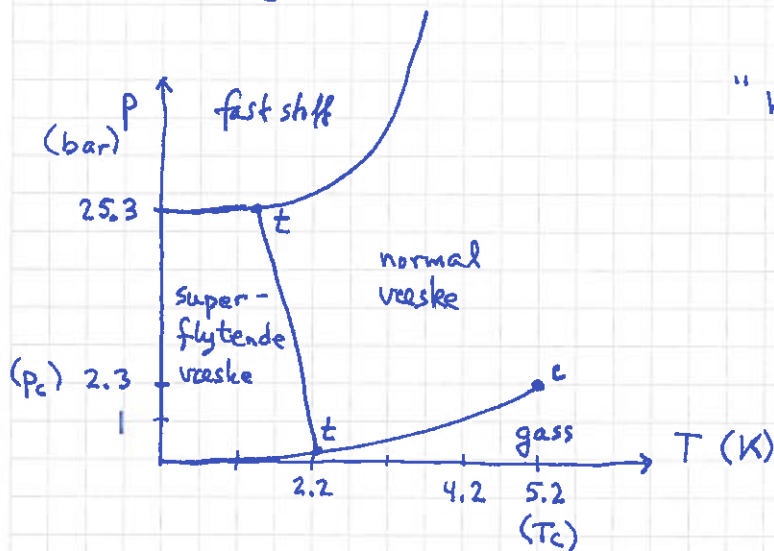
Koeksistenslinjer: To ulike faser i likevekt med hverandre
[Eks: Is og vann ved $0^{\circ}C$ og $1 \text{ atm} \approx 1 \text{ bar}$]

Trippelpunkt: Alle tre faser i likevekt
[$0.01^{\circ}C$, 0.006 bar (= partialtrykket til H_2O)]

Kritisk punkt: Væske + gass likevekt (v+g) fordrer økt trykk dersom temp. økes. Tettheten i gassen øker. Ved $T = T_c$ forsvinner forskjellene mellom væske og gass! Ikke så rent: Både væske og gass er isotrope fluider.

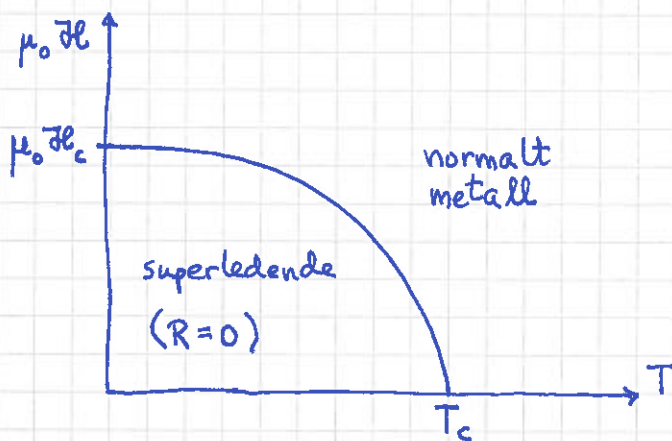
Eks: ^4He

(88)



"helium II": null viskositet
(superflytende)

Eks: Type I superleder



	T_c (K)	$\mu_0 H_c$ (T)
Al	1.20	0.01
Pb	7.19	0.08
Zn	0.86	0.005

8.1 Gibbs faseregul

Hvor mange faser ^f kan være i samtidig likevekt?

$$f \leq c + 2$$

Gibbs faseregul

c = antall komponenter = antall kjemisk uavhengige ingredienser

Rent stoff: $c = 1 \Rightarrow$ inntil 3 faser i samtidig likevekt
(trippelpunkt)

Forklaring:

(89)

Antall variable: $p, T, x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \dots, x_c^{(1)}; \dots; x_1^{(q)}, x_2^{(q)}, \dots, x_c^{(q)} \} \begin{matrix} q \cdot c \text{ var.} \\ +2 \end{matrix}$

($x_j^{(i)}$ = molbrøk for stoff j i fase i ; $j=1 \dots c$, $i=1 \dots q$)

Antall uavhengige ligninger for disse:

$$\left. \begin{array}{l} \mu_j^{(1)} = \mu_j^{(2)} = \dots = \mu_j^{(q)} \quad ; \quad j = 1, 2, \dots, c \\ \text{(samme kjemiske potensial overalt for gitt stoff } j) \end{array} \right\} (q-1) \cdot c$$

$$\sum_{j=1}^c x_j^{(i)} = 1 \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, q$$

(normering av molbrøksum i hver fase)

$$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \frac{q}{= qc - c + q \text{ lign.}}$$

lign. $\leq$ # variable (ders: f = antall frihetsgrader
 $= \# \text{ var.} - \# \text{ lign.} \geq 0$)

$$\Rightarrow qc - c + q \leq qc + 2$$

$$\Rightarrow \underline{q \leq c + 2}$$

8.2 Diff ligning for koeksistenslinjene (+ 8.3)

Rent stoff, $c=1$, to faser i likevekt ($q=2$)

$$\Rightarrow f = c + 2 - q = 1 \text{ frihetsgrad}$$

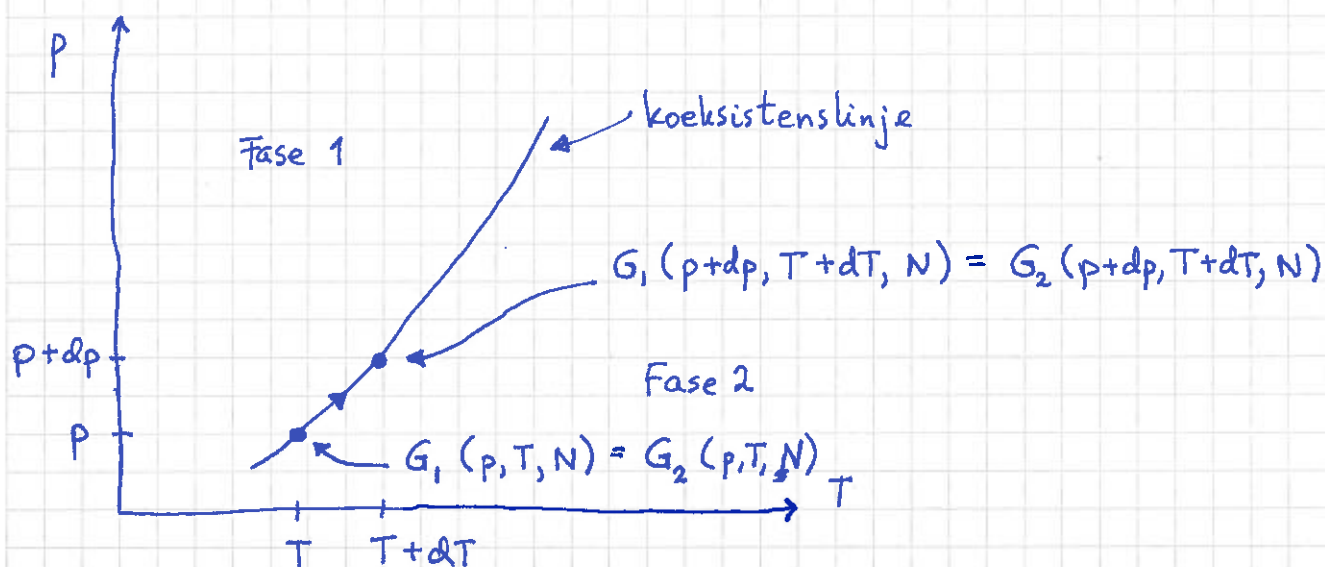
$\Rightarrow$ for valgt p er T gitt (ert. omvendt)

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

(Clausius-) Clapeyrons ligning

L = latent varme, T = temp.,

ΔV = volumendring ($f \rightarrow v$, $f \rightarrow g$ eller $v \rightarrow g$)



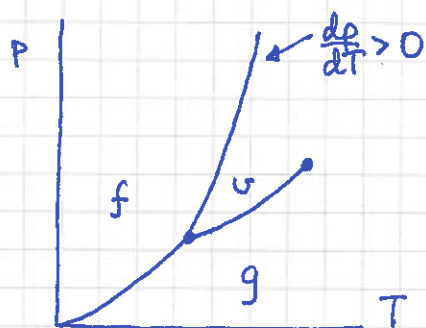
- Likevekt $1 \leftrightarrow 2$ for gitt p og T (dvs $dp=0$ og $dT=0$),
 $dG=0$, gir $\mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = (\mu_1 - \mu_2) dN_1 = 0$,
dvs $\mu_1 = \mu_2$ (som før, se s.82).
- Betrakt N molekyler i hver av fasene 1 og 2. Må ha
 $G_1 = \mu_1 N = \mu_2 N = G_2$ langs hele koeksistenslinjen.
- Dermed er $dG_1 = dG_2$ når $(p, T) \rightarrow (p+dp, T+dT)$
 $\Rightarrow V_1 dp - S_1 dT = V_2 dp - S_2 dT$
 $\Rightarrow dp/dT = (S_2 - S_1) / (V_2 - V_1)$
- Med $S_2 - S_1 = Q_{1 \rightarrow 2} / T = L / T$ og $V_2 - V_1 = \Delta V$
fås

$$\underline{\underline{\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \Delta V}}}$$
ged

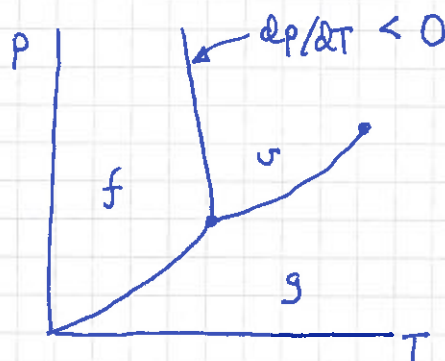
Fordampingskurven, $v \rightarrow g$: $L_f > 0$, $\Delta V > 0 \Rightarrow dp/dT > 0$ (91)

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

Smelte ———, $f \rightarrow v$: $L_{sm} > 0$, ΔV liten, som regel $\Delta V > 0$, men $\Delta V < 0$ for smelting av is $\Rightarrow (dp/dT)_{is \rightarrow vann} < 0$



"Normal" oppførsel
ved smelting



H₂O

[Smeltekurven er bratt pga liten $|\Delta V|$.]

Gode antagelser ved fordamping og sublimasjon er (som regel):

- temperaturuavhengig L [Kan evt. bruke kjent $L(T)$.]
- $\Delta V \approx V_g$ (da $V_g \gg V_v, V_f$) [Ikke OK nær kritisk punkt.]
- $V_g \approx nRT/p$ (ideell gass)

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{L p}{nRT^2} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{L dT}{nRT^2} \Rightarrow \ln p = -\frac{L}{nRT} + \text{konst.}$$

$$\Rightarrow p(T) = p_0 \exp\left\{\frac{l}{R} \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right]\right\} \quad (\text{Damptrykk-kurve})$$

med (p_0, T_0) valgt referanse og $l = L/n =$ molar latent varme

Med H₂O og trippelpunktet (612 Pa, 273.16 K) som referanse

($l_f = 598 \text{ cal/g} = \dots = 45 \text{ kJ/mol}$; $l_{sub} = 678 \text{ cal/g} = \dots = 51 \text{ kJ/mol}$):

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

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

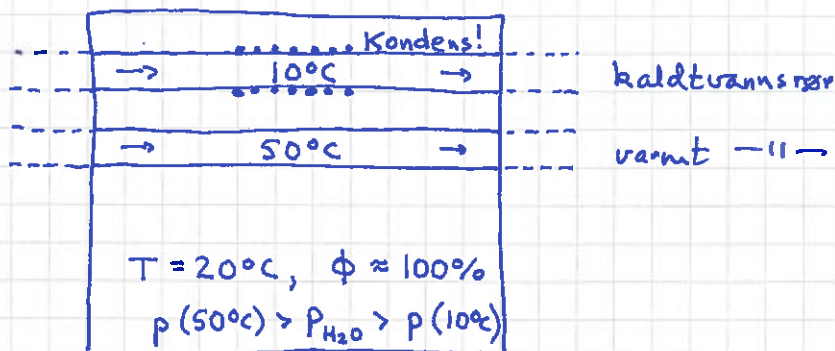
(der T er målt i K)

Relativ luftfuktighet:

$$\phi = \frac{p_{H_2O}}{p(T)} \cdot 100\% ; \quad p_{H_2O} = \text{faktisk partialtrykk av } H_2O$$

i lufta, $p(T) = \text{maks. damptrykk ved temp. } T \text{ (metningsstrykk)}$

Eks: Kondens



Eks: Tørr vinterluft

Uteluft, $T_u = -10^\circ\text{C}$ og $\phi_u \approx 100\%$, strømmer inn og varmes opp til $T_i = 20^\circ\text{C}$. Hva blir ϕ_i ?

Løsn: $\phi_i = 100\% \cdot p_{H_2O} / p(293) = 100\% \cdot p(263) / p(293)$

$$p(263) = 612 \text{ Pa} \cdot \exp \{ 22.5 - 6134/263 \} = 269 \text{ Pa}$$

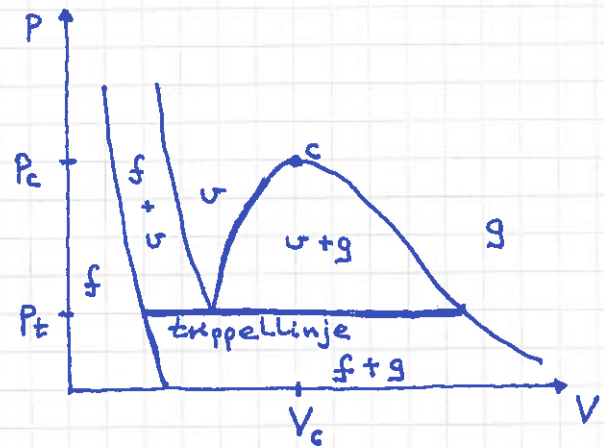
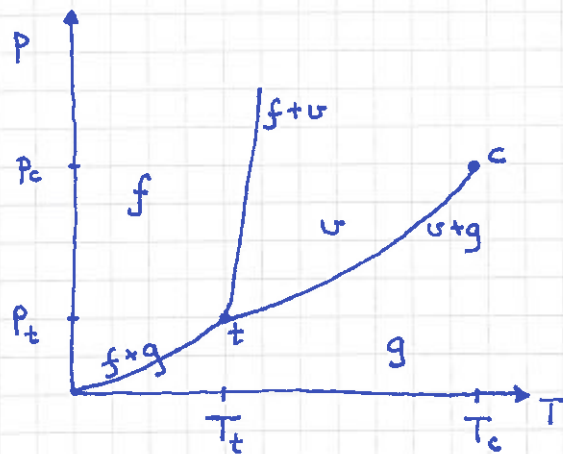
$$p(293) = 612 \text{ Pa} \cdot \exp \{ 19.8 - 5413/293 \} = 2304 \text{ Pa}$$

$$\Rightarrow \phi_i \approx 11\% \ll \phi_{\text{komfort}} \approx 50\%$$

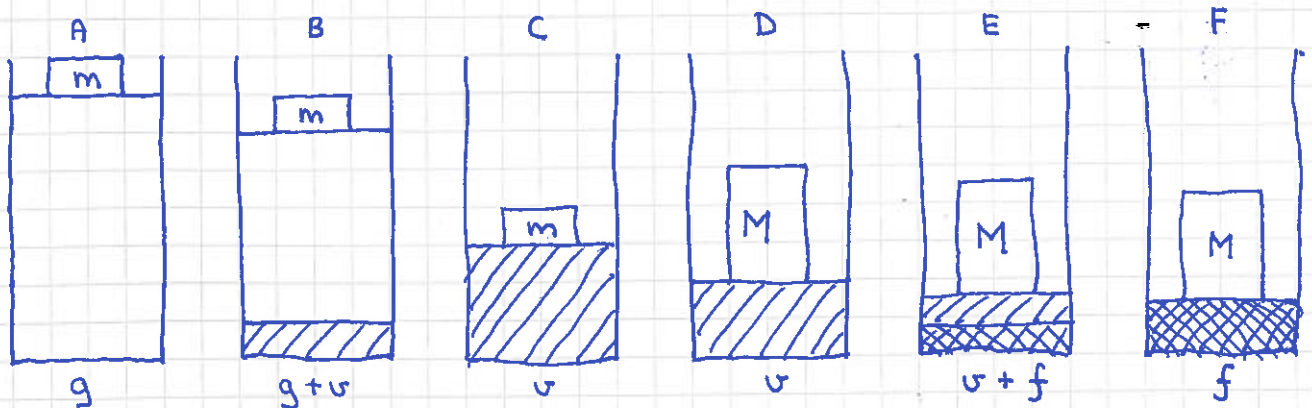
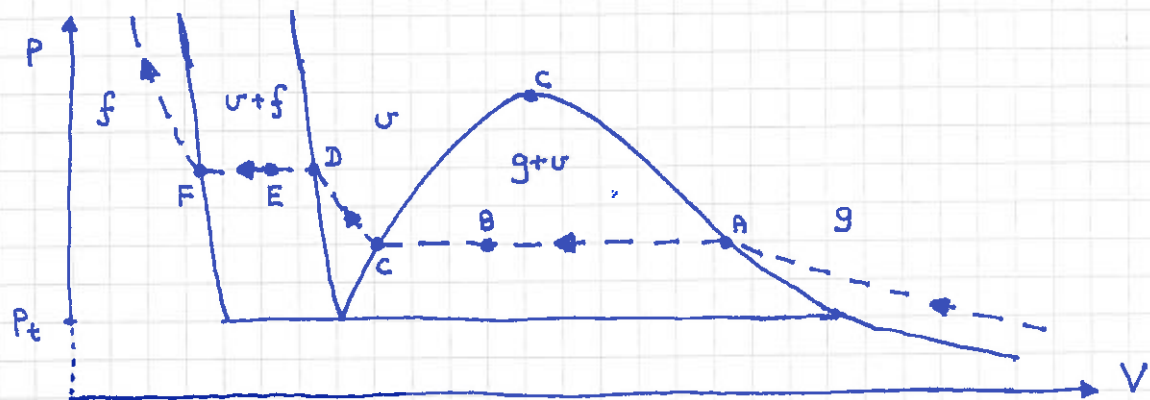
8.4+8.5 Fasediagram i (p,V,T)-rommet. Kritisk punkt.

(93)

Koeksistenslinjene $p(T)$ er en projeksjon av koeksistensflaten $p(V,T)$ [se wikipedia phase diagram ; pvt_wikipedia.pdf ; figur 8.4 i PCH ; figur 17.14 i LHL ; figur 18.26 i YF] :



Eks: Isoterm kompresjon , $T_t < T < T_c$



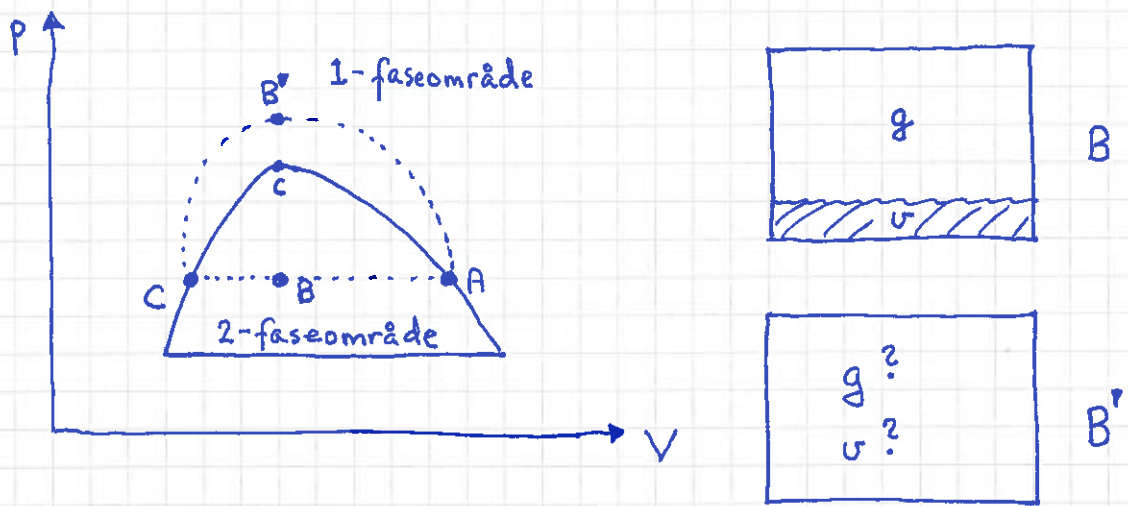
→ A: kompresjon
av (ren) gass

A → B → C:
kondensasjon

C → D: kompresjon
av (ren) væske

D → E → F:
størkning / frysing

F → : kompresjon av fast stoff

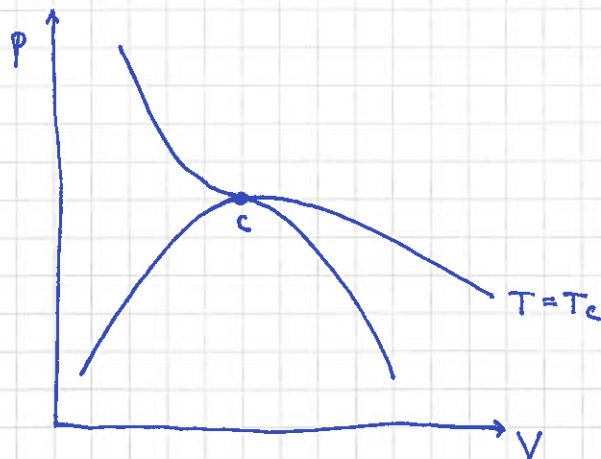


B: 2 faser, $\rho_v > \rho_g \Rightarrow v$ nederst (pga tyngdekraften),
 ser forskjell på g og v langs $A \rightarrow B \rightarrow C$

B': 1 fase, ikke mulig å fastslå nøyaktig når $v \rightarrow g$
 langs $A \rightarrow B' \rightarrow C$

Kritisk isoterm:

Når $T \rightarrow T_c$, møtes A og C i kritisk punkt c



$$\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T=T_c} = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T=T_c} = 0$$

(dvs sadelpunkt)

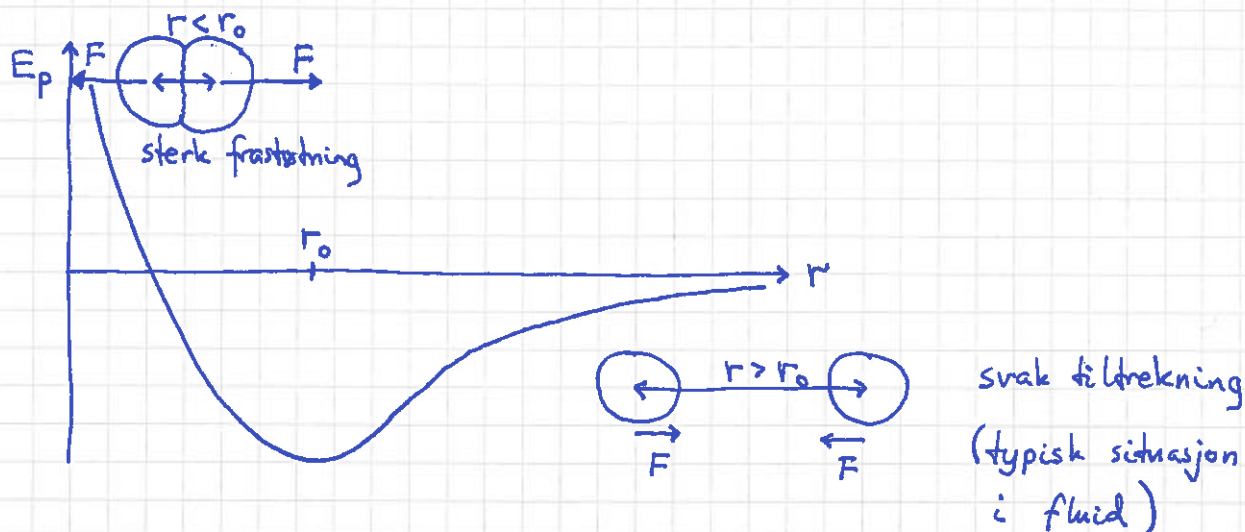
van der Waals tilstandsligning [PCH 5.5, 8.5, App. A; LHL 13.4; YF 18.1] (95)

[J.D. van der Waals; Nobelpriis i fysikk 1910]

Ideell gass: Punktpartikler uten innbyrdes vekselvirkning; $p_i V_i = NkT$

Reell gass: Molekyler, med et visst volum, med innbyrdes v.v.

Typisk v.v.potensial ($\vec{F} = -\nabla E_p = -\hat{r} dE_p/dr$)



N molekyler tiltrekkes av $N-1 \approx N$ molekyler

$\Rightarrow$ redusert trykk mot boksens vegger

$$\Rightarrow p = p_i - a' g^2 \Rightarrow p_i = p + a' g^2 \quad (g = N/V)$$

N molekyler okkuperer volum $N \cdot b'$ [$b' \approx$ volum pr molekyl]

$$\Rightarrow V = V_i + Nb' \Rightarrow V_i = V - Nb' \quad [= \text{tilgjengelig volum}]$$

Dermed:

$$(p + a' N^2/V^2)(V - Nb') = NkT$$

Med 1 mol: $N = N_A$, $Nk = N_A k = R$, innfør $a = a' \cdot N_A^2$ og $b = N_A \cdot b'$

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT$$

$$\Rightarrow \boxed{p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}}$$

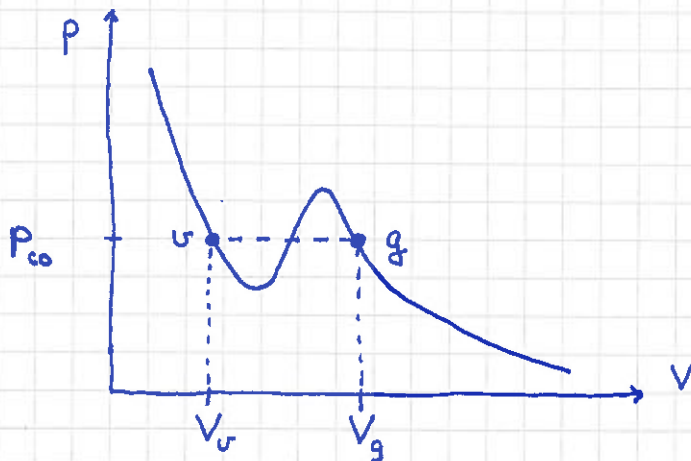
van der Waals tilstandsligning
for 1 mol

Kritisk punkt ($\partial p / \partial V = 0$, $\partial^2 p / \partial V^2 = 0$):

(96)

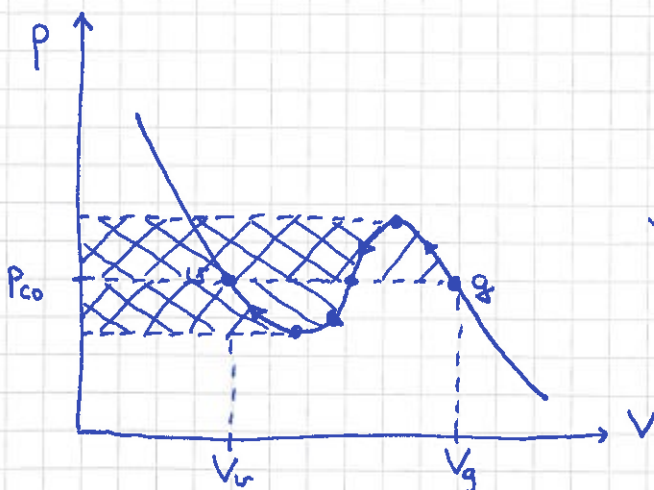
$$V_c = 3b, \quad T_c = 8a/27Rb, \quad p_c = a/27b^2$$

For $T < T_c$:



Må ha $G_v = G_g$ hvis $g \leftrightarrow v$ koeksistens

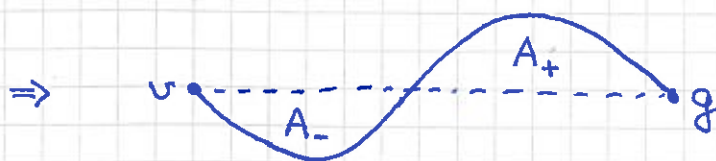
$$\Rightarrow \int_g^v dG = \int_g^v (-SdT + Vdp) \stackrel{dT=0}{=} \int_g^v Vdp = 0$$



//////: $\int V dp > 0$

\\\\\\\\: $\int V dp < 0$

XXXXXX: null bidrag



$$A_+ = A_-$$

("Maxwell construction")

$$\Rightarrow p_{co}(V_g - V_v) = \int_{V_v}^{V_g} p(V) dV$$

12.03.14

Joule-Thomson - koeffisient: [PCH App. A]

(97)

$$\text{Fra s. 27: } \mu_{JT} \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - C_p^{-1} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

$$\text{Fra s. 78: } \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\Rightarrow \mu_{JT} = C_p^{-1} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]$$

Ideell gass: $(\partial V / \partial T)_p = V/T \Rightarrow \mu_{JT} = 0$; dvs. verken avkjøling eller oppvarming i "porøs plugg" - eksperimentet

Van der Waals - fluid:

$$(p + a/V^2)(V-b) = RT$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= \left[\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \right]^{-1} = R \left[p + \frac{a}{V^2} - \frac{2a}{V^3}(V-b) \right]^{-1} \\ &= R \left[\frac{RT}{V-b} - \frac{2a(V-b)}{V^3} \right]^{-1} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \mu_{JT} = C_p^{-1} \left\{ RT \left[\frac{RT}{V-b} - \frac{2a(V-b)}{V^3} \right]^{-1} - V \right\}$$

Inversjonskurve: $p_{inv}(T)$ def. ved $\mu_{JT} = 0$

$$\Rightarrow \frac{RT}{V-b} - \frac{2a(V-b)}{V^3} = \frac{RT}{V} \Rightarrow RT \underbrace{\left(\frac{1}{V-b} - \frac{1}{V} \right)}_{b/V(V-b)} = \frac{2a(V-b)}{V^3}$$

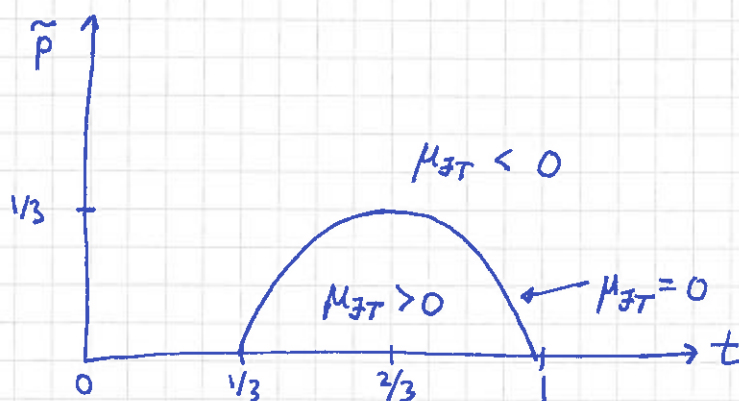
$$\Rightarrow \frac{RTb}{2a} = \left(\frac{V-b}{V} \right)^2 = \left(1 - \frac{b}{V} \right)^2$$

$$\Rightarrow \sqrt{T/T_0} = 1 - \frac{b}{V} \Rightarrow V = \frac{b}{1 - \sqrt{T/T_0}} \quad ; \quad T_0 = \frac{2a}{Rb}$$

$$\Rightarrow p_{inv}(T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \dots = \frac{a}{b^2} \left\{ -1 + 4\sqrt{\frac{T}{T_0}} - 3\frac{T}{T_0} \right\}$$

Skalert trykk, $\tilde{p} = p_{\text{inr}} / (a/b^2)$, s.f.a. skalert temp., $t = \sqrt{T/T_0}$: $\tilde{p}(t) = -1 + 4t - 3t^2$

(98)



Hvis $\mu_{JT} > 0$: ΔT og Δp likt fortegn

$\Rightarrow$ anbefaling ved trykkreduksjon ;
nødvendig i kjøleskap (varmepumpe)

- Hvilken verdi av $t = \sqrt{T/T_0}$ tilsvarer kritisk temp. $T = T_c$?
- Vis at $p = 9 p_c$ på toppen av kurven.
- Vis at $T = \frac{3}{4} T_c$ og $T = \frac{27}{4} T_c$ ved hhv venstre og høyre ende.
- Omtrent hvor i diagrammet er kjølemediet R134a (Lab nr 1) på høytrykksiden av ekspansjonsventilen ? ($T_c = 374 \text{ K}$)

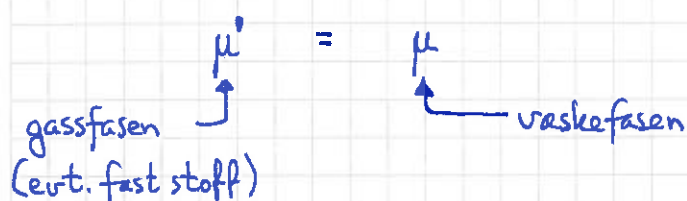
8.6-8.8 Svake oppløsninger

(99)

Tilsats av stoff ("solute"; f.eks. salt) til løsningsmiddel ("solvent"; f.eks. vann) påvirker faselikevekten for løsningsmiddelet:

- Damptrykknedsettelse ($\Delta p < 0$)
 - Kokepunktforhøyelse ($\Delta T > 0$)
 - Frysepunktnedsettelse ($\Delta T_s < 0$)
- } Raoult's lover

Kjemisk potensial for løsningsmiddelet konstant i likevekt:



Antagelser:

- svak løsning, $x_s \ll 1$, $x = 1 - x_s \approx 1$

x_s = molbrøk, tilsatt stoff

x = "—", løsn.middel

$\Rightarrow$ antar ideell blanding, $\mu = \mu_0 + kT \ln x$, med

$\mu_0 = \mu(x=1)$ = kjem. pot. for rent løsn.middel

- rekkeutvikler til laveste orden i alle små størrelser:

x_s , $\Delta p/p_0$, $\Delta T/T_0$

- ideell gass antas, med $v^* \gg v$ (volum pr partikkel)

- $x_s^* = 0$ (ikke-flyktige tilsatser)

gass	$x' = 1$	$x'_s = 0$
væske	$x \approx 1$	$x_s \ll 1$

Likevekt før tilsats:

$$\mu_0(p_0, T_0) = \mu'_0(p_0, T_0)$$

Likevekt etter tilsats:

$$\mu(p, T, x) = \mu'_0(p, T)$$

For rent stoff: $\mu_0 = G/N$ (= Gibbs fri energi pr partikkel)

$$G(p, T) = G(p_0 + \Delta p, T_0 + \Delta T) = G(p_0, T_0) + \Delta p \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{p_0, T_0}}_{=V} + \Delta T \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p_0, T_0}}_{=-S} + \dots$$

$(\Delta G = V \Delta p - S \Delta T \Rightarrow)$

Dermed:

$$\begin{aligned} \mu_0(p, T) &= \frac{G(p, T)}{N} = \frac{G(p_0, T_0)}{N} + \frac{V}{N} \Delta p - \frac{S}{N} \Delta T \\ &= \mu_0(p_0, T_0) + v \Delta p - s \Delta T \quad (\text{væskefasen}) \end{aligned}$$

$$\mu'_0(p, T) = \dots = \mu'_0(p_0, T_0) + v' \Delta p - s' \Delta T \quad (\text{gassfasen})$$

Ideell blanding: $\mu(p, T, x) = \mu_0(p, T) + kT \ln x$
med $\ln x = \ln(1 - x_s) \approx -x_s \quad (x_s \ll 1)$

Dermed, for gass-væske-likevekten (med tilsatt stoff):

$$\underbrace{\mu_0(p_0, T_0) + v \Delta p - s \Delta T - kT x_s}_{\mu(p, T, x)} = \underbrace{\mu'_0(p_0, T_0) + v' \Delta p - s' \Delta T}_{\mu'_0(p, T)}$$

$$\Rightarrow (s' - s) \Delta T = (v' - v) \Delta p + kT x_s$$

- Fast $T = T_0$ ($\Delta T = 0$):

Anta $v^s - v \approx v^l \approx kT_0/p_0$ (ideell gass)

$\Rightarrow \boxed{\Delta p/p_0 = -x_s}$ Damptrykknedsettelse

- Fast $p = p_0$ ($\Delta p = 0$):

$s^s - s = \Delta S/N = L_f/T_0 N = n l_f/T_0 n N_A = k l_f/RT_0$

$kT x_s \approx kT_0 x_s$

$\Rightarrow \boxed{\Delta T/T_0 = \frac{RT_0}{l_f} x_s}$ Kokepunktforhøvelse

- Med fast stoff og antagelsen $x_s^s = 0$ (uløselig i fast fase):

$s^s - s = \Delta S/N = -L_{sm}/T_0 N = -n l_{sm}/T_0 n N_A = -k l_{sm}/RT_0$

($l_{sm} > 0$ er her molar smeltevarme; derfor $-l_{sm}$; $s^s < s$)

$kT x_s \approx kT_0 x_s$

$\Rightarrow \boxed{\Delta T_s/T_0 = -\frac{RT_0}{l_{sm}} x_s}$ Frysepunktnedsettelse

Eks: Påkrerd mengde NaCl for å øke kokepunkt med 5 grader?

Løsn: $RT_0/l_f = 8.314 \text{ (J/mol K)} \cdot 373 \text{ K} / 40.7 \cdot 10^3 \text{ (J/mol)} = 0.076$

Drs: Pr grad økning trengs ionemengde som gir molbrøk

$1/(373 \cdot 0.076) = 0.035$

1 L vann $\hat{=}$ 1000 g / 18 g/mol ($\approx$ 56 mol H_2O)

så vi trenger ca $(1000/18) \cdot 0.035 \cdot \frac{1}{2} \cdot 5$ mol NaCl ($\approx$ 4.86 mol)

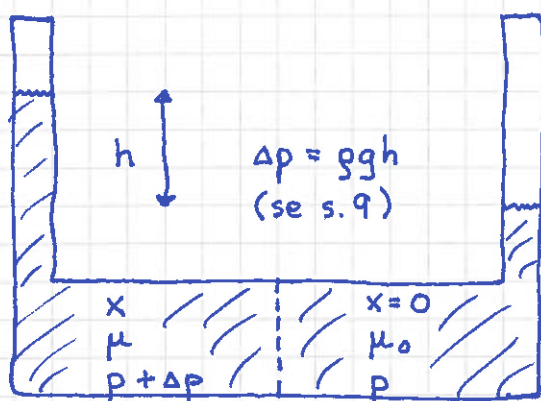
[2 ioner pr NaCl $\Rightarrow$ faktor 1/2], som tilvarer

$(58.4 \text{ g/mol}) \cdot 4.86 \text{ mol} \approx 284 \text{ g NaCl pr L } H_2O$

Drs: Litt salt i kokervannet endrer ikke kokepunktet.

(Havet har ca 35 g salt pr L.)

(Gir frysepunktnedsettelse på ca 2 grader.)



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.middelen (H_2O): $\mu(p+\Delta p, T, x) = \mu_0(p, T)$
($\Delta T=0$)

Ideell blanding: $\mu(p+\Delta p, T, x) = \mu_0(p+\Delta p, T) + kT \ln(1-x)$
 $= \mu_0(p, T) + \Delta p \underbrace{(\partial \mu_0 / \partial p)_T}_{= v} - kT x$
 $= v (= V/N)$

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

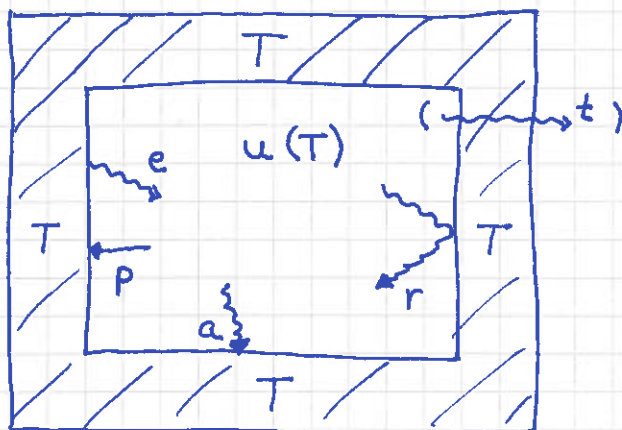
$$\Delta p = \frac{nRT}{V}$$

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

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

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
- svært legeme (idealisering): $a = 1$
- kjent fra elmag, bølgefysikk, spesiell rel.teori:
 $u(E, B)$, Maxwells ligninger, bølgeligning for $\vec{E}$ og $\vec{B}$,
 $v = c$ etc.

Termodynamikk

(104)

N fotoner i volum V , trykk mot vegg $\perp$ x-aksen:

$$p = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{s. 32}}}{\frac{N}{V} \langle p_x v_x \rangle} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{isotropi}}}{\frac{1}{3} \frac{N}{V} \langle \mathbf{p} \cdot \mathbf{v} \rangle} ; \quad \mathbf{p} = \text{fotonets impuls}$$

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

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

Dermed:

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

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

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

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

$$\boxed{u(T) = \alpha \cdot T^4}$$

Stefan-Boltzmanns lov:

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

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

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

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

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

Gibbs fri energi og kjemisk potensial:

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

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

Helmholtz fri energi:

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

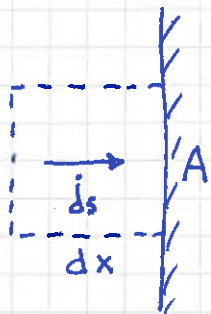
$$[dF = dU - TdS - SdT = -pdV + \mu dN - SdT = 0 \text{ for system i likevekt med gitt } T \text{ og } V \Rightarrow \mu = (\partial F / \partial N)_{T,V} = 0]$$

Strålingsemitans:

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

= absorbert " " "

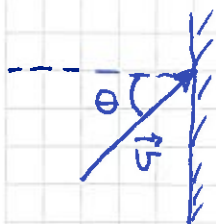
(i termisk likevekt)



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

bare halvparten av fotonene går mot høyre

$(v_x = dx/dt)$



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

$$\langle v_x \rangle = \frac{\iint v_x \, d\Omega}{\iint d\Omega}$$

$$d\Omega = \sin \theta \, d\theta \, d\varphi$$

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi ; \quad 0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2} \quad (v_x > 0)$$

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

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

Frekvensfordelingen

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

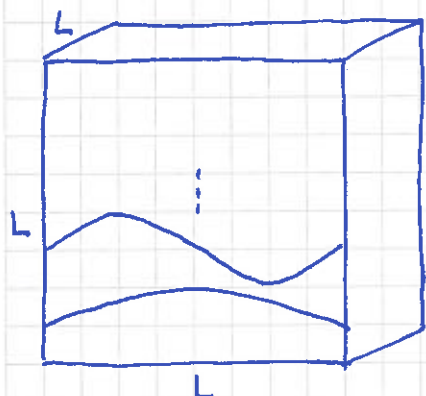
$$u(T) = \int du = \int_0^\infty df \frac{du}{df} = \int_0^\infty df \eta(f, T)$$

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

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

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

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



$$V = L^3$$

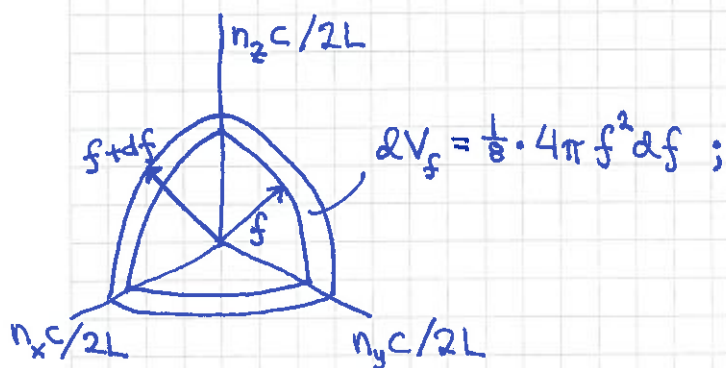
$$k_i = \pi n_i / L ; \quad i = x, y, z ; \quad n_i = 1, 2, \dots$$

(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 oktant i rom med akser $n_x c/2L$, $n_y c/2L$, $n_z c/2L$:



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

$$\Rightarrow \frac{dN}{dV_f} = \frac{2}{(c/2L)^3} \Rightarrow \frac{dN}{\frac{1}{8} 4\pi f^2 df} = \frac{16V}{c^3} \Rightarrow \boxed{\frac{dN}{df} = \frac{8\pi V f^2}{c^3}}$$

Midlere energi pr svingemode:

(107)

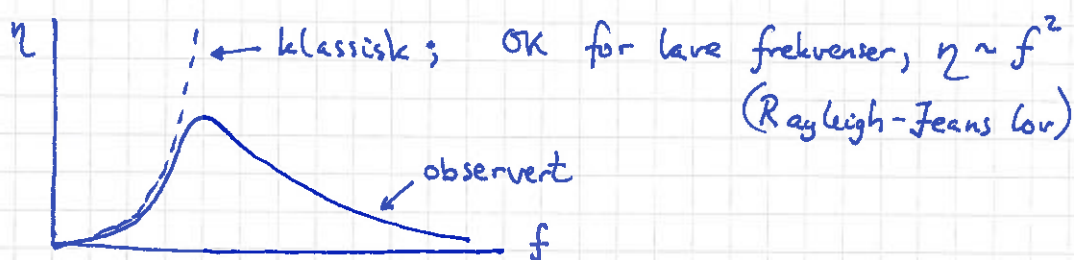
Klassisk: $u = u_E + u_B = \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2\mu_0} B^2$

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

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

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

"Ultrafiolett katastrofen"



Kvantemekanisk:

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\Rightarrow j_s(T) = \frac{c\sigma}{4} T^4 = \underline{\underline{\sigma T^4}}$$

Stefan-Boltzmanns
lov (og konstant)

(108)

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

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

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

Frekvensfordelingen til $j_s(T)$:

$$j_s(T) = \int_0^\infty df \, \mathcal{S}(f, T)$$

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

(Plancks strålingslov)

Wiens forskyvningslov:

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

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

Evt. med bølglængdefordeling:

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

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

Maksimal $\mathcal{S}$ når $d\mathcal{S}/d\lambda = 0$

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

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

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

Innledning:

Fenomen

Transport av...

Varmeledning

kinetisk energi (varme)

Diffusjon

partikler (masse)

Elektrisk ledningseme

ladning

Transport skyldes gradienter.

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

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 vei lengde ("mean free path").

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

deretter mikroskopisk (10.1, 10.5, 10.7).

Erfaringsmessig (Eksperimentelt) er overført varme prop. med temperaturfall pr lengdeenhet, dvs gradienten til T :

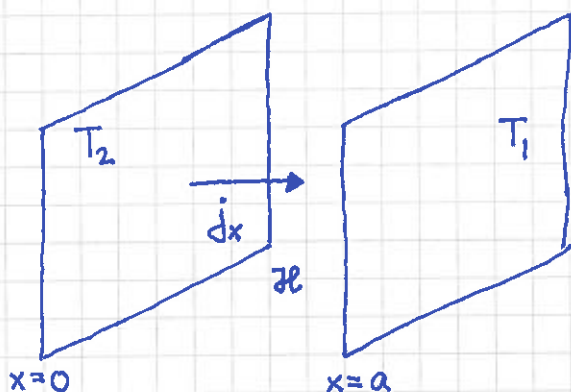
$$\vec{j} = -\kappa \nabla T$$

Fouriers lov

$\vec{j}$ = overført varme pr flate- og tidsenhet, dvs varmestrømtetthet, med enhet W/m^2

κ = varmeledningseinen til stoffet som varmen transporteres gjennom, enhet $W/m \cdot K$

Stasjonær (dvs tidsuavhengig) varmeledning i en retning:



To store parallelle plan,
innbyrdes avstand a ,
faste temp. T_2 og $T_1 < T_2$.

Bestem $T(x)$ og j_x

Stasjonære forhold $\Rightarrow$ samme j_x overalt (ellers ville strøm inn $\neq$ strøm ut ved gitt x , og dermed ikke stasjonære forhold)

$$\Rightarrow dT/dx = \text{konst.} \Rightarrow \underline{T(x) = T_2 - \frac{T_2 - T_1}{a} x} \quad \left[\begin{array}{l} \Rightarrow T(0) = T_2 \text{ og} \\ T(a) = T_1, \text{ OK} \end{array} \right]$$

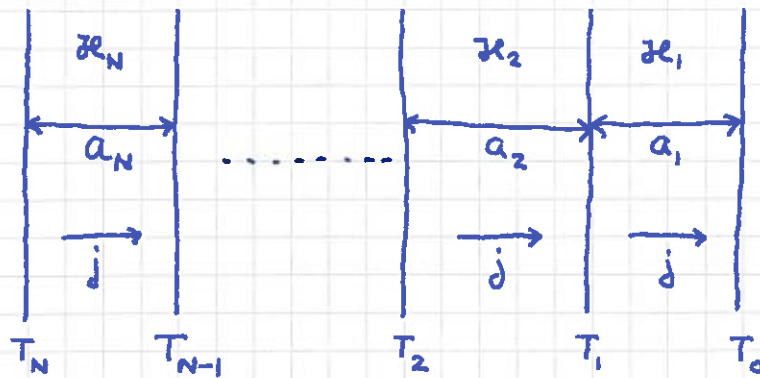
$$\Rightarrow \underline{j_x = -\kappa dT/dx = \kappa (T_2 - T_1) / a}$$

$$\Rightarrow j_x = K \cdot \Delta T ; K = \kappa/a = \text{varmegjennomgangstallet}$$

Dvs: Analogt med Ohms lov, med $j_x \leftrightarrow I$, $\Delta T \leftrightarrow \Delta V$, $K^{-1} \leftrightarrow R$

Med N lag og gitte (faste) T_N og $T_0 < T_N$:

(III)

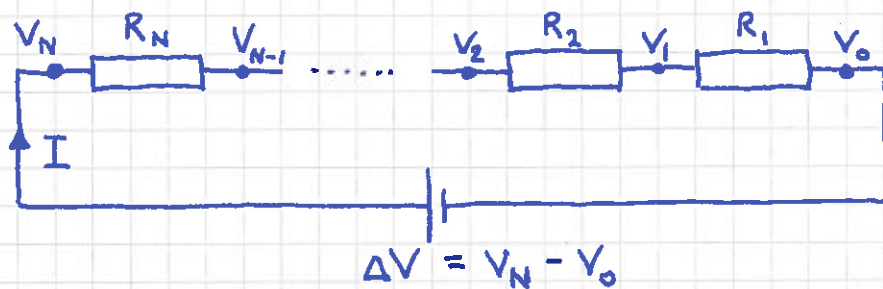


Stasjonært $\Rightarrow$ samme varmestromtæthet j overalt

$$\begin{aligned} \Rightarrow T_1 - T_0 &= j / K_1 \\ T_2 - T_1 &= j / K_2 \\ &\vdots \\ T_N - T_{N-1} &= j / K_N \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta T = T_N - T_0 = j / K = j \cdot \sum_{i=1}^N \frac{1}{K_i}$$

Analogt N seriekoblede resistanser :



$$\text{Ohms lov: } \Delta V = RI = \left(\sum_{i=1}^N R_i \right) I$$

$$\text{Analoge størrelser: } \Delta T \leftrightarrow \Delta V, \quad j \leftrightarrow I, \quad K_i^{-1} = \frac{a_i}{\lambda_i} \leftrightarrow R_i$$

Med j bestemt ($j = K \cdot \Delta T$) kan $T_1, T_2, \dots, T_{N-1}$ beregnes :

$$T_1 = T_0 + j / K_1 \quad \text{osv.}$$

Eks: Husvegg, 3cm gran + 20cm glava + 3cm gran, (112)
 bestem K , j og $T(x)$ med 20°C inne, -10°C ute.
 Oppgitt: $\kappa_{\text{gran}} = 0.14$, $\kappa_{\text{glava}} = 0.047$ ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)

Løsn: $K = \{ 2 \cdot 0.03 / 0.14 + 0.20 / 0.047 \}^{-1} = \underline{0.21 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}}$

$j = K \cdot \Delta T = 0.21 \cdot 30 = \underline{6.3 \text{ W/m}^2}$

$T_1 = -10 + 6.3 \cdot 0.03 / 0.14 = -8.65^\circ\text{C}$

$T_2 = +20 - 6.3 \cdot 0.03 / 0.14 = +18.65^\circ\text{C}$

(hvor innsida av ytterpanel og utsida av innerpanel)

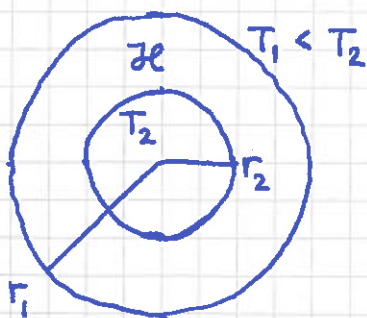
Hvorfor ikke luft mellom ytter- og innerpanel?

$\kappa_{\text{luft}} = 0.024 < \kappa_{\text{glava}} \Rightarrow$ redusert varmeledning.

Men stort strålingstap:

$j_s = \sigma (T_2^4 - T_1^4) = 5.67 \cdot 10^{-8} \cdot (291.65^4 - 264.35^4) \approx \underline{133 \text{ W/m}^2} (!)$

Stasjonær varmeledning med sylindersymmetri:



Grensebetingelser:

$T(r_1) = T_1$, $T(r_2) = T_2 > T_1$

Stasjonære forhold

$\Rightarrow$ Konstant varme $\dot{Q}$ pr tidsenhet gjennom sylinderflate med radius r ($r_2 < r < r_1$) og lengde L , ders areal $A(r) = 2\pi r L$

Sylindersymmetri:

$\nabla T = \hat{r} dT/dr$

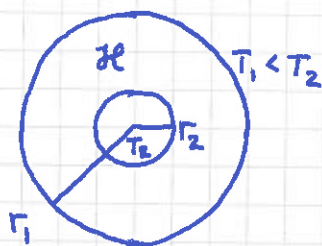
$\vec{j} = \hat{r} j(r)$

$$j(r) = \frac{\dot{Q}}{A(r)} = \frac{\dot{Q}}{2\pi r L} \stackrel{\text{Fouriers}}{\downarrow} \underset{L_{0r}}{=} -\kappa \frac{dT}{dr}$$

$$\Rightarrow \frac{\dot{Q}}{L} \cdot \int_{r_2}^{r_1} \frac{dr}{r} = -2\pi\kappa \int_{T_2}^{T_1} dT$$

$$\Rightarrow \frac{\dot{Q}}{L} = \frac{2\pi\kappa (T_2 - T_1)}{\ln(r_1/r_2)} = \text{varmestrom pr lengdeenhet (radielt utover)}$$

Stasjonær varmeledning med kulesymmetri:



Konst. varme $\dot{Q}$ pr tidsenhet gjennom kuleskall med areal $A(r) = 4\pi r^2$

$$\Rightarrow j = \frac{\dot{Q}}{4\pi r^2} = -\kappa \frac{dT}{dr}$$

$$\Rightarrow \dot{Q} \int_{r_2}^{r_1} \frac{dr}{r^2} = -4\pi\kappa \int_{T_2}^{T_1} dT$$

$$\Rightarrow \dot{Q} = \frac{4\pi\kappa (T_2 - T_1)}{r_2^{-1} - r_1^{-1}} = \text{varmestrom (radielt utover)}$$

U-verdi [LHL 18.4]

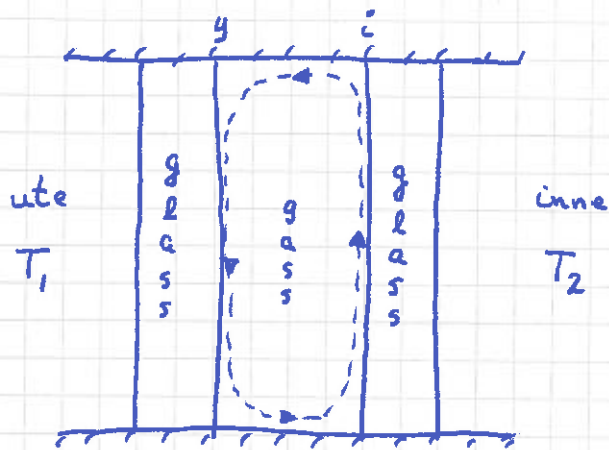
Byggebransjen:

$$j = U \cdot \Delta T$$

j = total varmestromtetthet (W/m^2)

$\Delta T = T_{\text{inne}} - T_{\text{ute}}$ (K)

U = U-verdien ($\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$)



$$\Delta T = T_2 - T_1$$

Total varmestrøm: $j = j_{\text{se}} + j_{\sigma} + j_{\text{konv}}$

Varmeledning: $j_{\text{se}} = K \cdot \Delta T \sim \Delta T$

Stråling: $j_{\sigma} = \beta \cdot \sigma (T_2^4 - T_1^4) \sim \Delta T$

[$\beta < 1$ hvis ikke helt gjennomsiktig glass;

$$T_2^4 - T_1^4 = (T_2^2 + T_1^2)(T_2 + T_1)(T_2 - T_1) \sim \Delta T]$$

Konveksjon: oppvarming ved i, avkjøling ved y

$\Rightarrow$ strømning som i figuren; $j_{\text{konv}} \sim \Delta T$ (grovt sett)

Analogi med Ohms lov:

$$I = G \cdot \Delta V \quad ; \quad G = \text{konduktans}$$

$$j = U \cdot \Delta T \quad ; \quad U = U\text{-verdi}$$

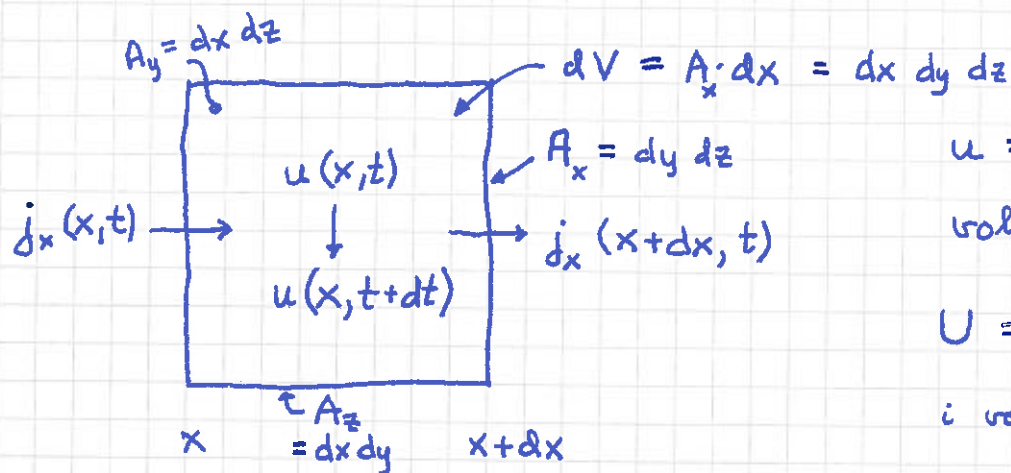
Rom med varmetap gjennom vegger, vinduer, gulv, tak:

Analogt med parallellkobling av konduktanser;

$$j = \sum_i j_i = \left(\sum_i U_i \right) \Delta T = U \Delta T$$

Generelt avhenger temperaturen av rom og tid: $T = T(\vec{r}, t)$

Energibevarelse gir kontinuitetsligning, som kombinert med Fouriers lov gir varmeledningsligningen for $T(\vec{r}, t)$.



u = energi pr
volumenhet

$U = u dV$ = energi
i volum $dV = A_x dx$

Endring i U mellom t og $t+dt$:

$$\begin{aligned} dU &= [u(x, t+dt) - u(x, t)] \cdot dV \\ &= \frac{\partial u}{\partial t} \cdot dt \cdot A_x \cdot dx = \frac{\partial u}{\partial t} \cdot dV \cdot dt \end{aligned}$$

Skyldes netto innstrømming av energi:

$$\begin{aligned} dU &= [j_x(x, t) - j_x(x+dx, t)] \cdot A_x \cdot dt \\ &= - \frac{\partial j_x}{\partial x} \cdot dx \cdot A_x \cdot dt \end{aligned}$$

Bidrag fra netto innstrømming i y - og z -retning:

$$\left(- \frac{\partial j_y}{\partial y} dy A_y - \frac{\partial j_z}{\partial z} dz A_z \right) dt$$

Total netto tilført energi mellom t og $t+dt$:

$$- \nabla \cdot \vec{j} \cdot dV \cdot dt ; \quad \nabla \cdot \vec{j} = \frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} \quad (= \text{div } \vec{j})$$

Dermed:

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

Kont. lign. for energi

For et fast (lite) volum V :

(116)

$$G_V = \frac{dU}{dT} = \frac{d(u \cdot V)}{dT} = V \frac{du}{dT}$$

$$\Rightarrow du = c \cdot dT \quad ; \quad c = \frac{G_V}{V} = \text{varmekap. pr vol.enhet}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial u}{\partial t} = c \frac{\partial T}{\partial t}$$

$$\text{Fouriers lov gir: } \nabla \cdot \vec{j} = - \nabla \cdot (\kappa \nabla T)$$

For gitt materiale med $\kappa = \text{konstant}$: $\nabla \cdot \vec{j} = -\kappa \nabla^2 T$
(uniformt medium)

$$\text{der } \nabla^2 = \nabla \cdot \nabla = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (\text{Laplace-operator})$$

Dermed:

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

Varmeledningsligningen (Heat equation)

$$D_T = \kappa / c = \text{termisk diffusivitet} \quad (\text{m}^2/\text{s})$$

10.6 + 10.8 Ficks lov. Diffusjonsligningen [LHL 18.5]

Vi ser ikke på partikkeltransport pga trykkforskjellen.

$$[\nabla p \neq 0 \Rightarrow \text{strømning / vind / konveksjon}]$$

Vi antar konstant p , dvs konstant total partikkeltetthet, men tettheten $n(\vec{r}, t)$ for en gitt type partikler varierer.

Fenomenologisk som for varmetransport, med $T \rightarrow n$.

Erfaringsmessig er partikkelstrøm tettheten prop. med 117
tetthetsreduksjon pr lengdeenhet:

$$\boxed{\vec{j} = -D \nabla n}$$

Ficks lov

$\vec{j}$ = (netto) antall partikler (av gitt type) gjennom
flate, pr flate- og tidsenhet; enhet $1/m^2s$

n = antall partikler (av gitt type) pr volumenhet, enhet $1/m^3$

D = diffusjonskonstanten, enhet m^2/s

Partikkelbevarelse gir

$$\boxed{\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = 0}$$

kontinuitetsligning for
partikkelantall

Dermed:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla n) \quad (\text{generelt})$$

Med $D = \text{konstant}$:

$$\boxed{\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n}$$

Diffusjonsligningen

Skalering

(118)

$\partial T / \partial t = D_T \nabla^2 T \Rightarrow$ uendret ligning dersom alle lengder skaleres med faktor a og tida skaleres med faktor a^2 :

$$\vec{R} = a \cdot \vec{r} \Rightarrow \nabla = a \cdot \nabla_R, \quad \nabla^2 = a^2 \nabla_R^2$$

$$\Rightarrow \frac{\partial T}{\partial t} = D_T a^2 \nabla_R^2 T \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial (a^2 t)} = D_T \nabla_R^2 T$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial T}{\partial \tau} = D_T \nabla_R^2 T} \quad (\tau = a^2 t)$$

¶ Dvs: Hvis en bestemt T oppnås i avstand r etter tid t , vil samme T oppnås i avstand $R = a \cdot r$ etter tid $\tau = a^2 \cdot t$.

Eks: Kokeid (dvs gitt T i midten) for poteter av ulik størrelse (men samme form); øving 12.

Må også gjelde for diffusjon, da ligningen ser likedan ut: $\partial n / \partial t = D \nabla^2 n$

Brownske bevegelser, virrevandring ("random walk")

(119)

Med N molekyler i origo ved $t=0$,

$$n(\vec{r}, 0) = N \cdot \delta(\vec{r}),$$

hva blir $n(\vec{r}, t)$?

Fourier i rom + Laplace i tid (TMA4120) gir

$$n(\vec{r}, t) = N (4\pi Dt)^{-3/2} \exp(-r^2/4Dt) \quad (r^2 = x^2 + y^2 + z^2)$$

(Sjekk selv ved innsetting i $\partial n / \partial t = D \nabla^2 n$)

Hvor raskt sprer molekylene seg utover?

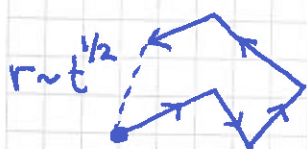
$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \int r^2 n(r, t) d^3r$$

$$= (4\pi Dt)^{-3/2} \int_0^\infty r^2 e^{-r^2/4Dt} \cdot 4\pi r^2 dr$$

$$\int_0^\infty r^4 e^{-\alpha r^2} dr = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty r^4 e^{-\alpha r^2} dr = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\pi} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \alpha^{-5/2}$$

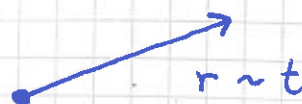
$$\Rightarrow \langle r^2(t) \rangle = (4\pi Dt)^{-3/2} \cdot 4\pi \cdot \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \cdot (4Dt)^{5/2} = \underline{6Dt}$$

$$\Rightarrow \text{Midlere diffusjonslengde: } \sqrt{\langle r^2(t) \rangle} = \sqrt{6Dt} \sim t^{1/2}$$



Diffusjon

vs



Bevegelse uten kollisjoner

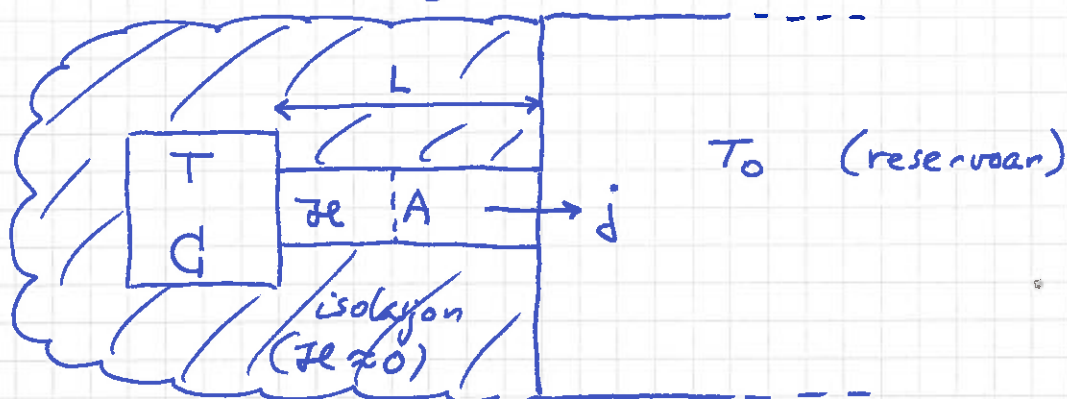
Eks: Luft, 0°C , 1 atm: $D = 1.85 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$

$$\Rightarrow \sqrt{\langle r^2(1\text{s}) \rangle} \approx 1 \text{ cm}, \quad \sqrt{\langle r^2(1 \text{ time}) \rangle} \approx 63 \text{ cm}$$

Brownske bevegelser: F.eks. pollenkorn i vann; synlig i mikroskop.

Newtons arkjølingslov

(120)



Hvordan arkjøles det endelige systemet (med varmekap. C) via varmelederen med lengde L , tverrsnitt A , varmelednings κ ?

Løsning:

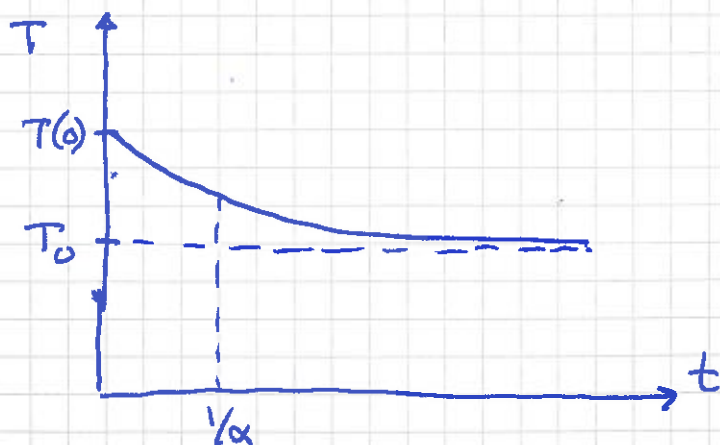
$$\text{Fouriers lov} \Rightarrow j = \kappa \cdot \frac{T - T_0}{L}$$

$$\text{Derivert: } j = - \frac{dQ/dt}{A} = - \frac{C dT/dt}{A}$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{dt} = - \frac{\kappa \cdot A}{C \cdot L} \cdot (T - T_0)$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T - T_0} = - \alpha dt \quad (\alpha = \kappa A / CL)$$

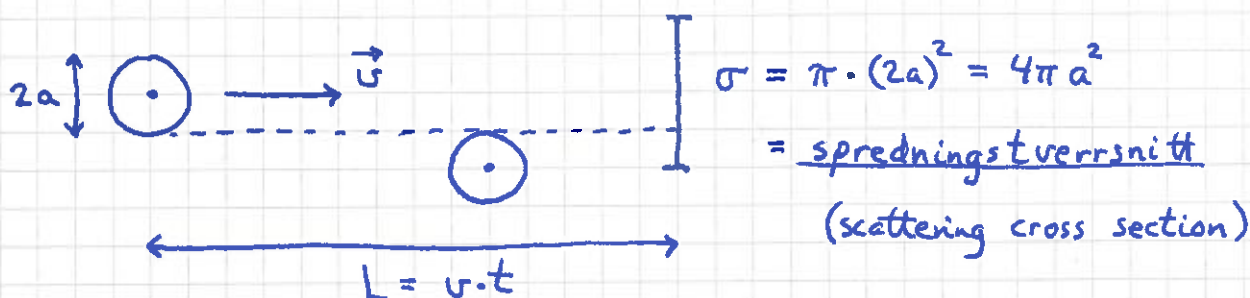
$$\Rightarrow \underline{T(t) = T_0 + [T(0) - T_0] e^{-\alpha t}}$$



Se også øving 12,
om fjernvarmeanlegg.

λ = midlere avstand tilbakelegt av gitt molekyl mellom to kollisjoner ("mean free path")

Modell: Harde kuler, radius a



Kula kolliderer med kuler med sentrum i sylinder med volum $V_t = L \cdot \sigma = u t \sigma$ i løpet av tiden t .

Midlere antall partikler i V_t :

$$\frac{N_t}{N} = \frac{V_t}{V} \Rightarrow N_t = \frac{N}{V} \cdot V_t = n \sigma u t \quad (n = N/V)$$

Gir kollisjonsfrekvens $N_t/t = n \sigma u$, dvs midlere kollisjonsfrekvens $n \sigma \langle u \rangle$, dvs midlere tid mellom kollisjoner ("collision time")

$$\tau = \frac{1}{n \sigma \langle u \rangle}$$

og dermed en midlere fri veilengde

$$\underline{\lambda = \langle u \rangle \tau = \frac{1}{n \sigma}}$$

Alle partiklene beveger seg $\Rightarrow$ bør bruke midlere relativ fart

$$\langle u \rangle = \langle |\vec{u}| \rangle = \langle |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \rangle = \dots \text{se boka} \dots = \sqrt{2} \langle u \rangle,$$

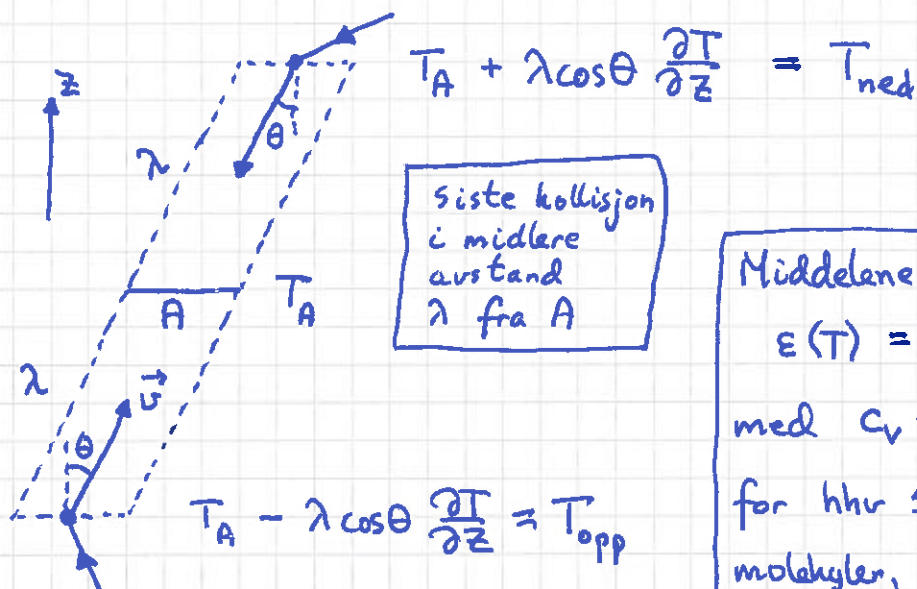
som gir $\tau = 1/(\sqrt{2} n \sigma \langle u \rangle)$ og $\lambda = 1/(\sqrt{2} n \sigma)$.

Eks: Luft, normale betingelser; $a \approx 1.5 \text{ \AA}$, $n = p/kT = 2.5 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$

$$\sigma = 4\pi a^2 = 2.8 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \Rightarrow \lambda = (\sqrt{2} n \sigma)^{-1} \approx 10^{-7} \text{ m} = \underline{1000 \text{ \AA}}$$

Bruker kinetisk gasteori til å beregne κ i Fourniers lov.

Antar $T = T(z)$ og regner ut varmestromtetheten j_z .



Netto bidrag til varmestrom gjennom A pr flate- og tidsenhet fra molekyler med hastighet i $\pm (\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$:

$$\begin{aligned}
 dj_z &= \frac{E_{opp} dN}{A dt} - \frac{E_{ned} dN}{A dt} \\
 &= (E_{opp} - E_{ned}) \frac{n A dz \cdot F(v) d^3v}{A dt} \quad (n = N/V = \text{part.tetthet}) \\
 &= c_v (T_{opp} - T_{ned}) \cdot n v_z F(v) d^3v \\
 &= -c_v \cdot 2\lambda \cos \theta \frac{\partial T}{\partial z} \cdot n v \cos \theta F(v) v^2 dv \sin \theta d\theta d\phi
 \end{aligned}$$

$\Rightarrow$ Total varmestromtethet:

$$\begin{aligned}
 j_z &= \int dj_z = -2c_v \lambda \frac{\partial T}{\partial z} n \underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi}_{2\pi} \underbrace{\int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta}_{1/3} \underbrace{\int_0^\infty v F(v) v^2 dv}_{\langle v \rangle / 4\pi} \\
 &= \underbrace{-\frac{1}{3} n \lambda c_v \langle v \rangle}_{\kappa} \frac{\partial T}{\partial z}
 \end{aligned}$$

Med $\lambda = (\sqrt{2} n \sigma)^{-1}$ og $\langle v \rangle = \sqrt{8kT/\pi m}$:

$$\lambda = \frac{2}{3} \frac{C_V}{\sigma} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}}$$

Merk:

- λ uafh. av n , dvs uafh. av trykket p
- bryter sammen når $\lambda \sim L =$ systemets lineære utstrekning (Knudsen-området); da blir $\lambda \sim n$

10.7 Diffusionskonstant for gasser

Med varierende tetthet av en gitt type partikler, $\tilde{n} = \tilde{n}(z)$, kan netto partikkelstrøm (av denne typen!) pr flate- og tidsenhet beregnes, på tilsvarende vis:

$$\frac{d\tilde{N}}{A \cdot dt} = - \underbrace{\frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle}_{=D} \frac{\partial \tilde{n}}{\partial z}$$

Med λ og $\langle v \rangle$ som ovenfor:

$$D = \frac{2}{3n\sigma} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}}$$

(Med $n = \text{total partikler (tetthet)}$)

Teori vs eksperiment:

Luft, 20°C, 1 atm: $\lambda = 0.026 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, $D \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$
(Luft) (O₂ i Luft)

Kinetisk teori: $\alpha = (2 \cdot \frac{5}{2} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} / 3.4\pi \cdot (1.5 \cdot 10^{-10})^2) \cdot \sqrt{\frac{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{5 \cdot 29 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}}}$
 $\approx 0.014 \text{ W/m}\cdot\text{K}$
 $D \approx \dots = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ } Ikke så verst!

Vi noterer oss til slutt at $\hbar/D = n \cdot c_v$ med kinetisk teori.