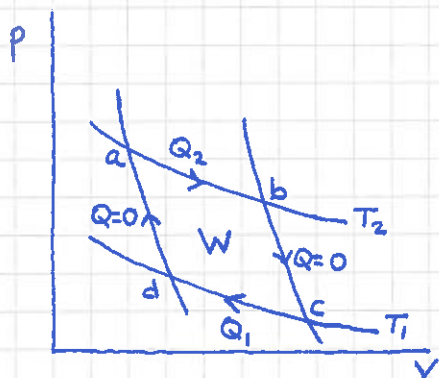


Reversibel kretsprosess:



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 , $\Delta V < 0$

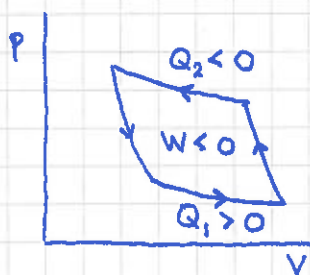
Virkningsgrad for varmekraftmaskin:

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

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

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

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:

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

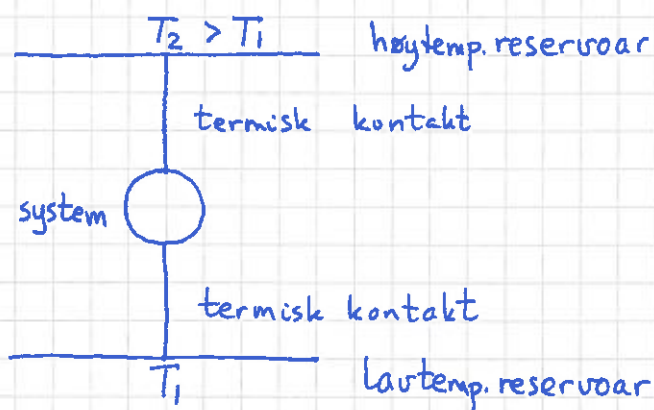
For Carnot - varmepumpe:

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

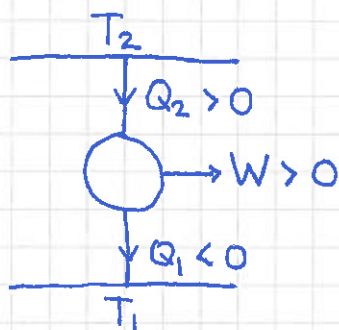
Vi noterer oss at $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$ for denne reversible kretsprosessen, og kan spørre oss om dette er et generelt resultat, dvs $\oint dQ_{\text{rev}}/T = 0$? Svaret er ja!

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.

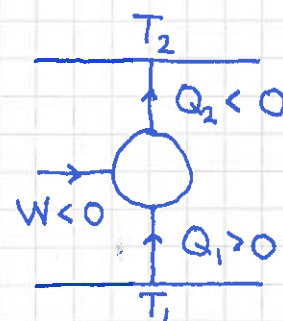
Carnotprosessen er spesiell siden den trenger bare to varmereservoarer, et med temp. T_1 og et med temp. T_2 :



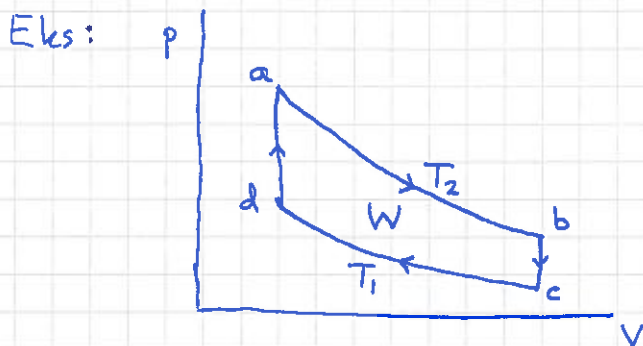
Varmekraftmaskin:



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
 $\eta = \frac{W_{\text{utført (netto)}}}{Q_{\text{tilført}}}$

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

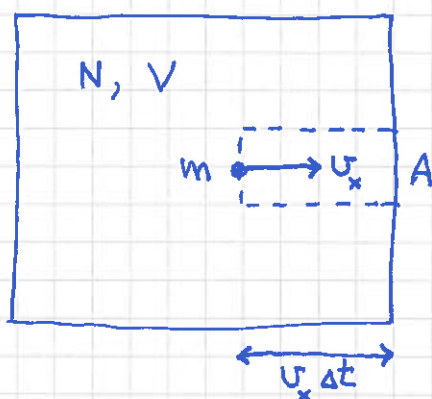
(32)

[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:

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

Normering: $\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$

Hastighetskomponentfordeling:

$g(v_x) dv_x$ = sanns. for at gitt molekyl har hastighet $\vec{v}$ med
 komponent v_x i $(v_x, v_x + dv_x)$

Normering: $\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) dv_x = 1$

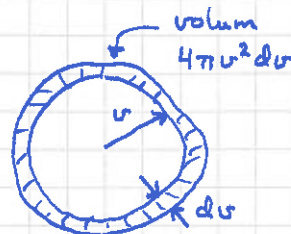
Hastighetsfordeling:

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

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

Kartesiske koord: $d^3v = dv_x dv_y dv_z$

Kulekoord: $d^3v = dv \cdot (v d\theta) \cdot (v \sin\theta d\varphi)$
 $= v^2 dv \sin\theta d\theta d\varphi$
 $= v^2 dv d\Omega$



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

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:

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

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]

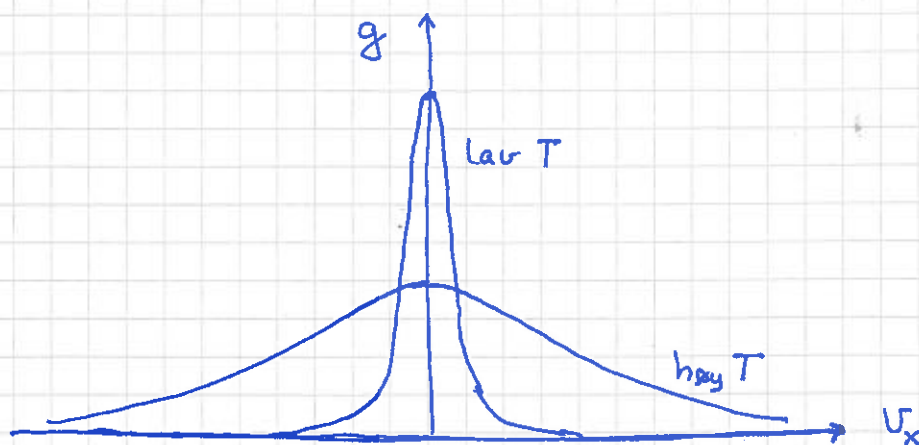
$$\begin{aligned} I_2 &= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-bx^2} dx \stackrel{(\text{Triks})}{=} -\frac{d}{db} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-bx^2} dx \\ &= -\frac{d}{db} \sqrt{\frac{\pi}{b}} = \sqrt{\pi} \cdot \frac{1}{2} \cdot b^{-3/2} \end{aligned}$$

Dermed:

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

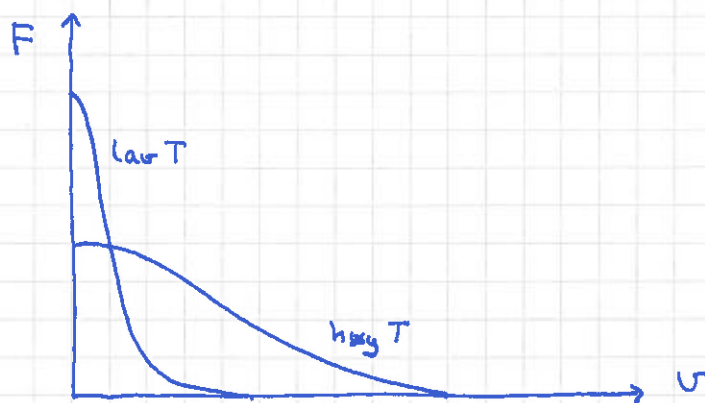
Og dermed er Maxwells hastighetsfordeling fullstendig bestemt, for komponentene v_x, v_y, v_z , for hastigheten $\vec{v}$ og for farten $v = |\vec{v}|$:

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

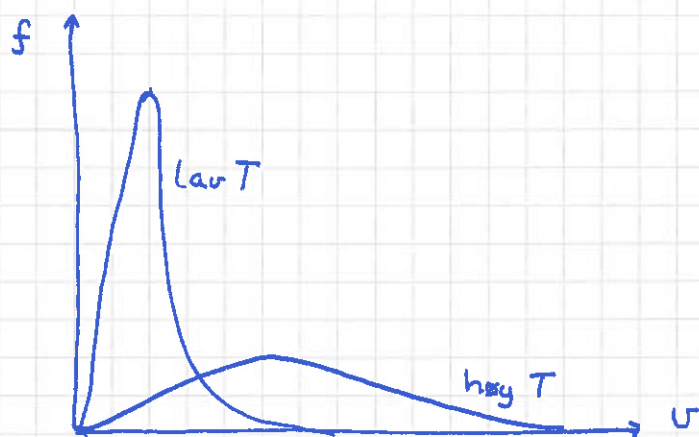


$$F(v) = g(v_x)g(v_y)g(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}$$

(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 Boltzmannfaktoren $\exp \{ -E/kT \}$.

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

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

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