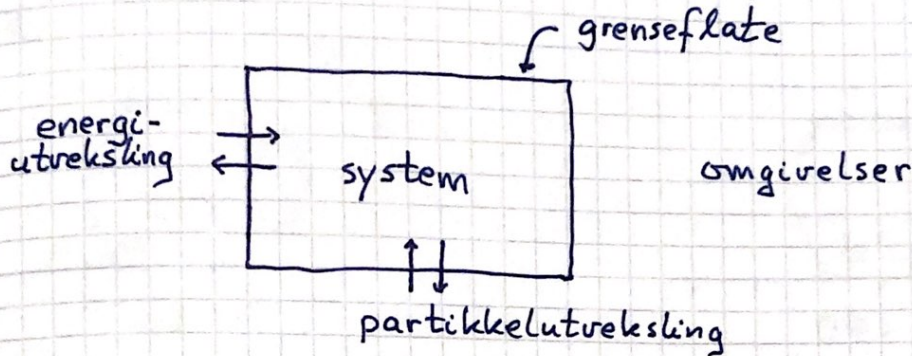


PCH

①

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

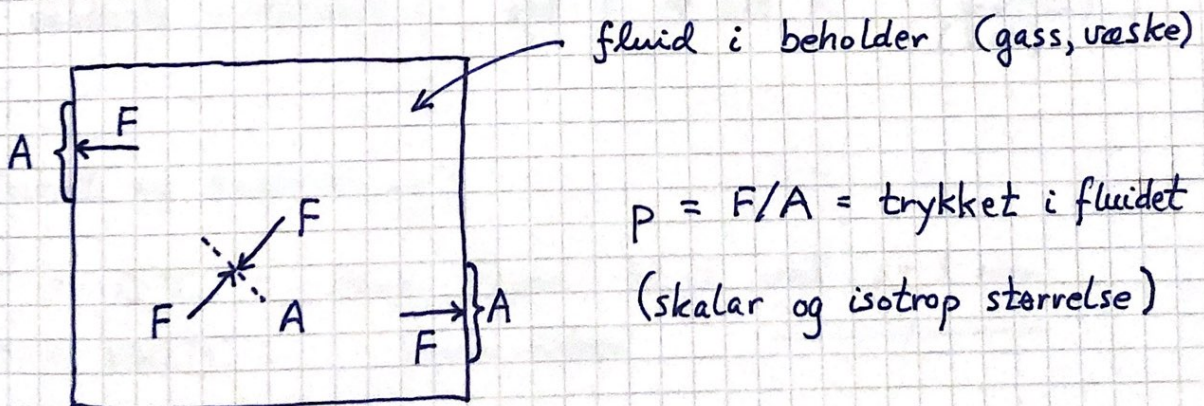
1.1 System og omgivelser



Ekse:

		Energiutveksling (varme, arbeid)	
		Kontakt	Isolert
Partikkel- utveksling	Åpen	Kaffekopp	—
	Lukket	En pose tørrgjær	Termos

Trykk [TFY4163; LL 7,8; YF 11,12]



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

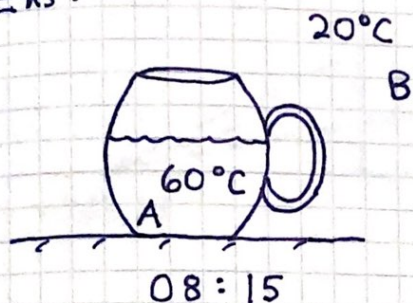
$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} ; 1 \text{ atm} \approx 1.01325 \text{ bar} \approx 1 \text{ bar}$$

$$1 \text{ psi} = \text{vekt av 1 pund (0.454 kg) pr kvadrattomme (1 in = 25.4 mm)}$$

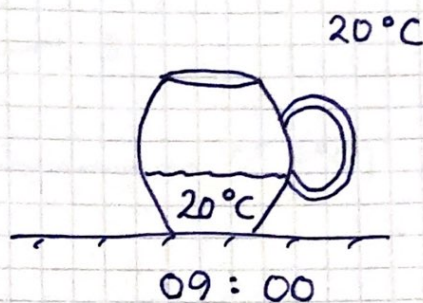
1.2 Temperatur. Termisk likevekt [LHL13.1; YF17.1] (2)

Termisk likevekt dersom ingen netto strøm av varmeenergi mellom to systemer i termisk kontakt.

Eks:



Ikke termisk likevekt
(mellom kaffe og omgivelsene)



Termisk likevekt
mellom A og B når
 $T_A = T_B$; lik temperatur

Måler T med termometer, via andre fysiske størrelser:

- væskevolum : økt $T \Rightarrow$ økt volum (nesten alltid)
- gasstrykk : økt $T \Rightarrow$ økt p
- lengde av fast stoff : økt $T \Rightarrow$ økt L
- elektrisk motstand : økt $T \Rightarrow$ økt R (metall)
(Lab)

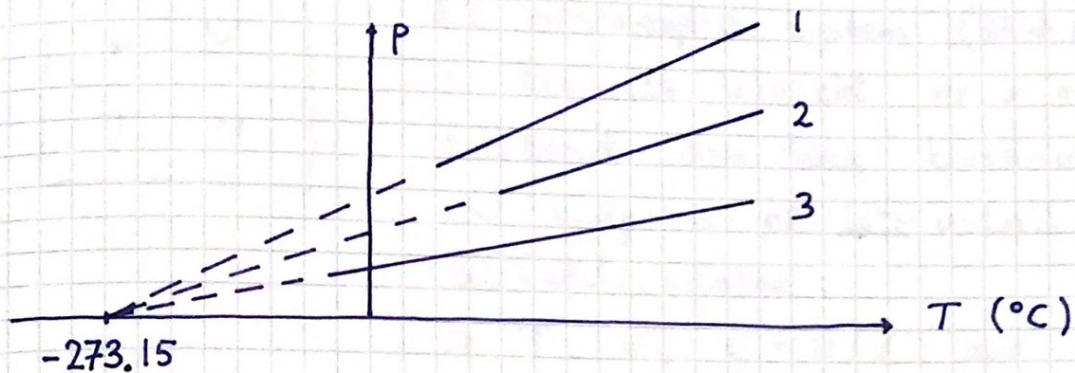
Enhet og kalibrering:

$T = 0^{\circ}\text{C}$: vann fryser til is ved $p = 1 \text{ atm}$

$T = 100^{\circ}\text{C}$: vann koker ——— " ———

Trykk p vs temp. T for ulike gasser med lav tetthet :

③



Dvs: Lineære $p(T)$ som ekstrapolert til $p=0$
alle gir $T = -273.15^\circ\text{C}$

Absolutt temperatur og kelvinskala :

$T = 0\text{ K (kelvin)}$ tilsvarer -273.15°C

$\Delta T = 1\text{ K}$ —" — $\Delta T = 1^\circ\text{C}$

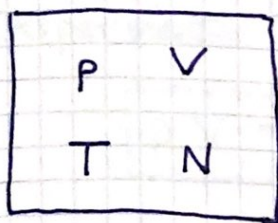
Dermed: Ved $p = 1\text{ atm}$ fryser vann ved 273.15 K
og koker ved 373.15 K

Referanse (definisjon) 1954 - 2019 :

$1\text{ K} = \frac{1}{273.16}$ av temp. til vannets trippelpunkt,
der is, vann og vanndamp er i termisk likevekt
med hverandre. Dvs $T_t \stackrel{\text{def}}{=} 273.16\text{ K} = 0.01^\circ\text{C}$,
og $p_t = 611.657\text{ Pa}$.

Fra 20.05.2019: 1 K defineres med utgangspunkt
i eksakt tallverdi for Boltzmanns konstant,
 $k_B \equiv 1.380649 \cdot 10^{-23}\text{ J/K}$

1.3 Tilstandsvariable og -ligninger [LHL 13.3; YF 18.1] (4)



Et makroskopisk system ($N \gg 1$) i termisk likevekt er i en tilstand som kan beskrives ved hjelp av et lite antall tilstandsvariable:

$$P, T, V, g = N/V \text{ osv}$$

Mengdeproporsjonale variable kalles ekstensive:

$$\boxed{V} + \boxed{V} = \boxed{2V}$$

Mengdeuavhengige variable kalles intensive:

$$\boxed{P, T} + \boxed{P, T} = \boxed{P, T}$$

Tilstandsligninger angir sammenheng mellom tilstandsvariable. For gitt stoffmengde (N) er som regel 2 av de 3 variable P , V og T nok for å spesifisere systemets tilstand. Dvs

$$V = V(P, T) \text{ ert } P = P(V, T) \text{ ert } T = T(P, V)$$

$$\text{Generelt: } f(P, V, T) = 0$$

Systemet gjennomgår en termodynamisk prosess når tilstandsvariablene endres:



1.4 Ideell gass

[LHL 13.3 ; YF 18.1]

⑤

Eksperimenter med gasser med lav tetthet oppfyller

$$\boxed{pV = nRT}$$

Tilst.lign. for ideell gass

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

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

$n \text{ mol} \hat{=} N = n \cdot N_A$ molekyler

$N_A \equiv 6.022 140 76 \text{ mol}^{-1}$ = Avogadros konstant

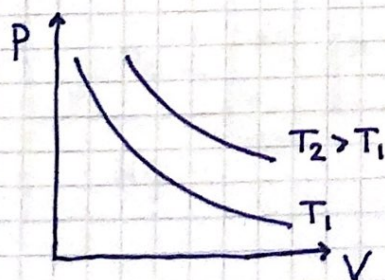
$$\Rightarrow pV = \frac{N}{N_A} RT = N k_B T$$

$$k_B = R / N_A \approx 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad (\text{se s. 3})$$

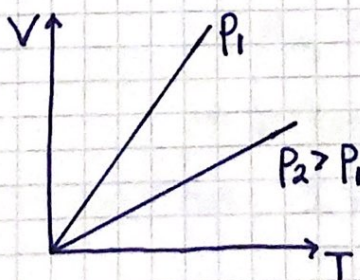
Evt: $p = \frac{N}{V} k_B T = g k_B T$; $g = \frac{N}{V}$ = partikkeltetthet (m^{-3})

Evt: $g = p / k_B T = \beta \cdot p$; $\beta = 1 / k_B T$

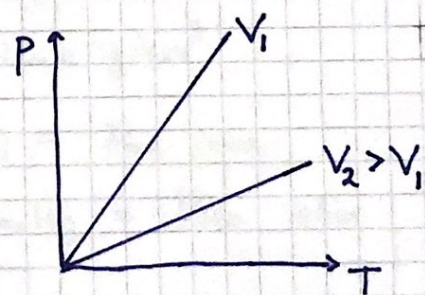
Kurver med en variabel holdt konstant :



Isotermes,
 $T = \text{konst.}$



Isobarer,
 $p = \text{konst.}$

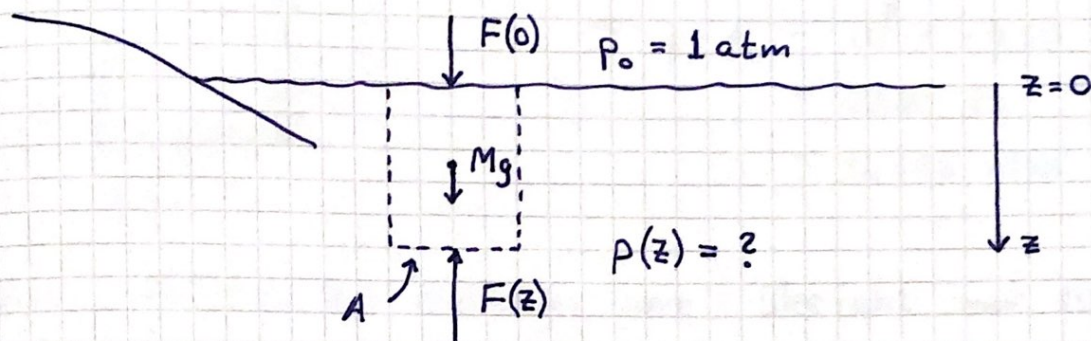


Isokorer,
 $V = \text{konst.}$

Eksempler, fluider i tyngdefeltet:
(delvis kjent fra TFY 4163)

⑥

Ekst 1: Trykkøkning i vann



Newtons 1. lov $\Rightarrow F(0) + Mg = F(z)$

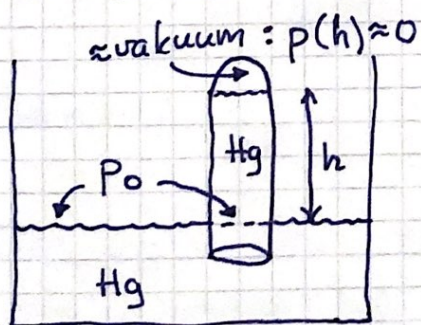
$$p_0 A + \mu A z g = p(z) A$$

$$\Rightarrow \underline{p(z) = p_0 + \mu g z}$$

$$\mu = 1000 \text{ kg/m}^3, \quad g \approx 10 \text{ m/s}^2, \quad p_0 = 10^5 \text{ Pa}$$

$\Rightarrow p$ øker med 1 atm for hver 10. meters dybde

Kirikkølvbarometer:



$$p_0 = \mu_{\text{Hg}} \cdot g \cdot h$$

$$\mu_{\text{Hg}} = 13.6 \text{ g/cm}^3$$

$$\Rightarrow h(1 \text{ atm}) = 760 \text{ mm}$$

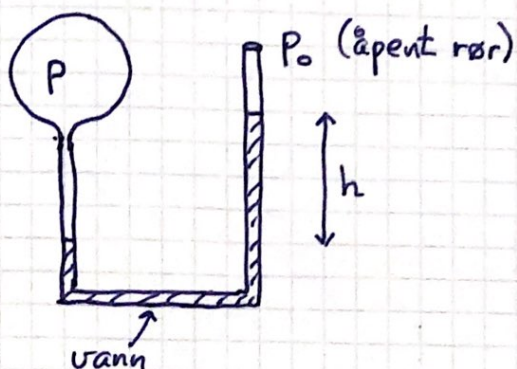
$$\text{dvs: } 1 \text{ mm Hg} = 1/760 \text{ atm}$$

$$\text{Med vann: } h(1 \text{ atm}) \approx 10 \text{ m}$$

(= max høydeforskjell for pumping av vann med sugepumpe)

Eks 2: Oppblåst ballong

⑦



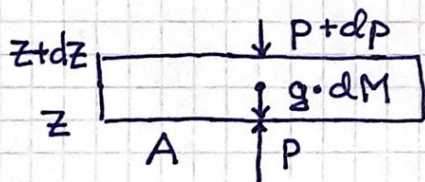
Typisk er $h \sim 25 \text{ cm}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow p - p_0 &\sim 10^3 \cdot 10 \cdot 0.25 \text{ Pa} \\ &= 2500 \text{ Pa} \\ &\approx 0.025 \text{ atm} \end{aligned}$$

Spm: Hvordan kan ballongen være i likevekt med større trykk inni enn utenfor?

Eks 3: Trykkvariasjon oppover i atmosfæren

Ser på tynt (infinitesimalt) volumelement:



$$\begin{aligned} \text{N1} \Rightarrow (p+dp)A + g\mu A dz &= p \cdot A \\ \Rightarrow dp &= -\mu g dz \end{aligned}$$

Antar ideell gass, $pV = nRT$, slik at

$$\mu = \frac{n \cdot m}{V} = \frac{p \cdot m}{RT}; \quad m = \text{midlere molare masse}$$

Dermed:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{mg}{RT} dz$$

Integrasjon fra bakkenivå $z=0$, med $p(0) = p_0 = 1 \text{ atm}$ (her på jorda) til høyde z gir

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

Øving 1

Med konst. $T = 260 \text{ K}$ og $m = 29 \text{ g/mol}$ (luft):

$$p(z) = p_0 \exp(-z/H); \quad H = RT/mg \approx 7.6 \text{ km}$$

1.5 Termodynamiske koeffisienter [LHL 13.2; YF 17.4] ⑧

Tilstandsligninger er i utgangspunktet basert på eksperimentelle sammenhenger mellom tilstandsvariable.

Volumutvidelseskoeffisient:

Relativ volumendring $\Delta V/V$ pr grad temperaturøkning ΔT , målt ved konstant trykk p :

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

Eks 1: Etanol $\alpha_V \approx 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$
Glass $\alpha_V \approx 2.8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

$\Rightarrow$ Spritsøylen stiger i termometeret når T øker

Eks 2: $\alpha_V < 0$ for vann mellom 0°C og 4°C

$$\mu = 0.999973 \text{ kg/L ved } 4^\circ\text{C}$$

$$\mu = 0.999841 \text{ kg/L ved } 0^\circ\text{C}$$

Skylles en åpen krystallstruktur i is, som delvis "overlever" i vann opp til 4°C .

Hindrer bunnfrosne innsjøer om vinteren:



⑨

Lengdeutvidelseskoeffisient:

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

For kube: $V = L^3$, $L = V^{1/3}$

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

(som også gjelder for andre geometrier)

Trykk-koeffisient:

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

Isoterm kompressibilitet:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad [\Delta p > 0 \Rightarrow \Delta V < 0 \Rightarrow \kappa_T > 0]$$

Bulkmodul: $B = \kappa_T^{-1}$

Væsker og faste stoffer har mye mindre κ_T enn gasser; de er tilnærmet inkompressible.

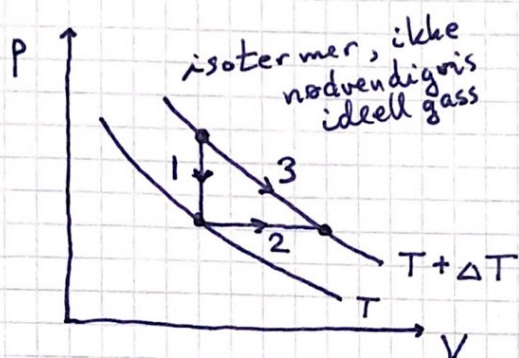
Vann: $\kappa_T \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$

Ideell gass:

$$V(p, T) = nRT/p \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{nRT}{p^2} = -\frac{V}{p}$$

$$\Rightarrow \kappa_T = 1/p = 1 \text{ atm}^{-1} \quad \text{ved } p = 1 \text{ atm}$$

(10)

Sammenheng mellom α_V , α_P og β_T :

$$\begin{array}{l}
 1 \text{ (isokor): } -\Delta p = p \alpha_p \Delta T \\
 \quad (\Delta p < 0, \Delta T > 0) \\
 2 \text{ (isobar): } \Delta V = V \alpha_V \Delta T \\
 3 \text{ (isoterm): } \Delta p = -\frac{\Delta V}{V \beta_T}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ 3 \end{array}} \right\}
 \begin{array}{l}
 -\frac{\Delta p}{\Delta V} = \frac{p \alpha_p}{V \alpha_V} \\
 -\frac{\Delta p}{\Delta V} = \frac{1}{V \beta_T}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ 3 \end{array}} \right\}
 \begin{array}{l}
 \frac{p \alpha_p}{\alpha_V} = \frac{1}{\beta_T} \\
 \downarrow \\
 \frac{\alpha_p \beta_T}{\alpha_V} = \frac{1}{p}
 \end{array}$$

Gjelder generelt, og dermed for ideell gass:

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

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

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

$$\Rightarrow \frac{\alpha_p \beta_T}{\alpha_V} = \frac{1}{p} \quad ; \quad \text{OK}$$

1.6 Den sykliske regel

$$f(x, y, z) = 0 \Rightarrow x = x(y, z), \quad y = y(x, z), \quad z = z(x, y)$$

$$\text{Da er: } \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

$$\text{Eks: } x, y, z = p, V, T \Rightarrow \alpha_V / p \beta_T \alpha_P = 1$$

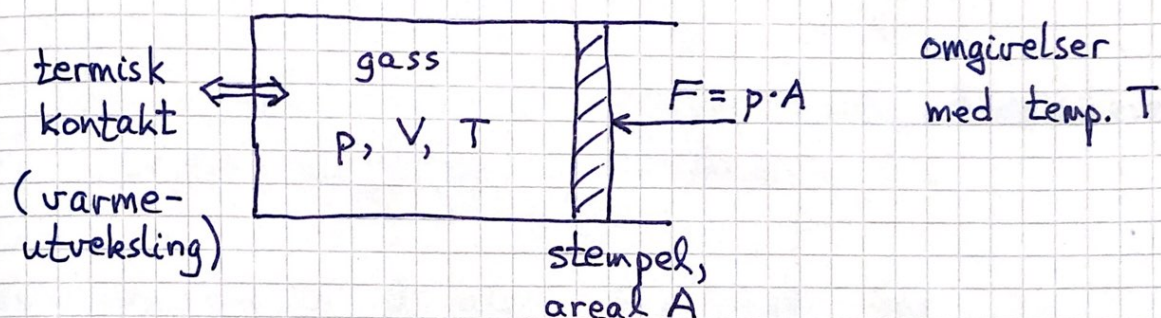
2. Termodynamikkens 1. lov [LHL 15,13; YF 19,20]

11

2.1 Reversibel prosess [LHL 13.3, 13.7 ; YF 20.1]

Idealisert prosess som kan reverseres slik at system og omgivelser returnerer til starttilstanden.

F.eks en svært langsom isotherm kompresjon :



Kraften F økes "uendelig sakte" fra $F_i = p_i \cdot A$ til $F_f = p_f \cdot A$, slik at gassen hele tiden er i termisk likevekt, med veldefinert T (konst.), V (avtagende) og p (økende). Dessuten ingen friksjon (mellom stempel og beholder) eller turbulens (i system eller omgivelser), dvs ingen dissipative effekter.

I praksis : Både umulig og upraktisk.

Alle reelle prosesser er (mer eller mindre) irreversible.

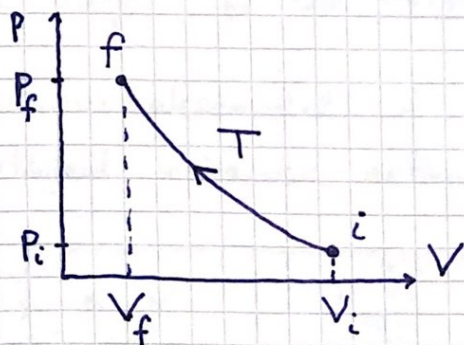
Men : Mange reelle prosesser er tilnærmet reversible.

Notasjon:

(12)

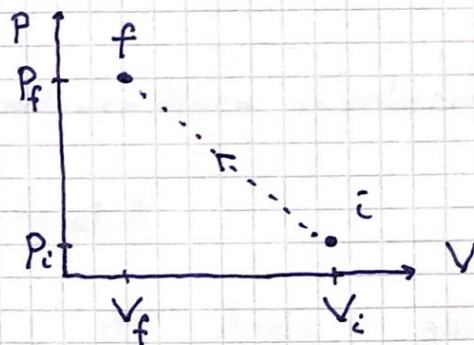
Heltrukne kurver $[p(V) \text{ etc}]$ for reversibel prosess.

Stiplet kurve for irreversibel prosess.



Reversibel.

Likevekt underveis.



Irreversibel. Ikke likevekt underveis.

Vanskelig/umulig å gjøre beregninger for irreversible prosesser.

Men vi kan likevel beregne endringer i tilstandsfunksjoner fra likevektstilstand i til likevektstilstand f, med en "tenkt" reversibel prosess mellom i og f.

I eksemplet ovenfor ser vi at stempelet gjør et arbeid på gassen. Og varme overføres fra gassen til omgivelsene.

Arbeid og varme er de to typene energiutveksling vi har.

2.2 Arbeid

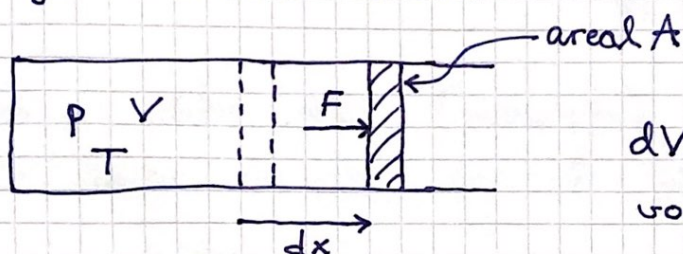
[LHL 13.5; YF 19.2]

(13)

... er energi som utveksles mellom system og omgivelser, og som ikke skyldes temperaturforskjeller.

(I såfall er det varme.)

Standardeksempelet i termodynamikken involverer velkjent mekanisk arbeid:



$dV = A \cdot dx =$ gassens volumendring

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

= arbeid utført av systemet på omgivelsene

$$dV > 0 \Rightarrow dW > 0 \quad (\text{siden } p > 0)$$

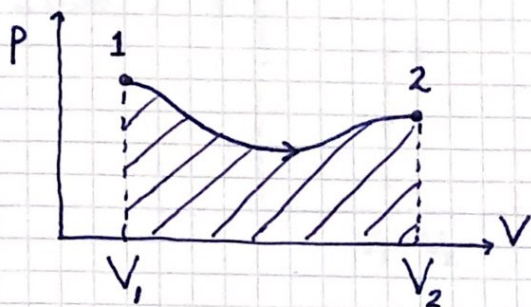
Dvs: $dW > 0$ betyr at systemet gjør positivt arbeid på omgivelsene; naturlig fortegnvalg med tanke på nytt av mekanisk arbeid utført av ulike maskiner

Reversibelt arbeid krever langsom volumendring, med $p_{ytte} \approx p$ hele tiden. I hvert fall:

$$v_{stempel} \ll v_{molekyler} \sim v_{lyd} \sim 300 - 500 \text{ m/s}$$

[Her betyr " $\sim$ " : av samme størrelsesorden som]

Generelt, for en reversibel prosess :



$$W = \int_1^2 dW = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

= arealet under kurven

$W > 0$ dersom $V_2 > V_1$

Ser at ulike veier (prosesser) fra 1 til 2 gir ulike mengder arbeid W .

Dvs: W er ikke en tilstandsfunksjon, men en prosessvariabel.

Og generelt blir $\oint p(V) dV \neq 0$, av stor praktisk nytte.

Arbeid i termodynamikken er uløselig knyttet til prosesser og må betraktes som energi som krysser grenseflaten mellom omgivelser og system.

W kan ikke knyttes til en potensiell energi og kinetisk energi, slik vi gjør i mekanikken.

W er ikke en funksjon. Vi kan ikke derivere W , slik vi gjør med f.eks. p , T og V med basis i tilstandsligninger

dW er ikke et såkalt totalt differensial.

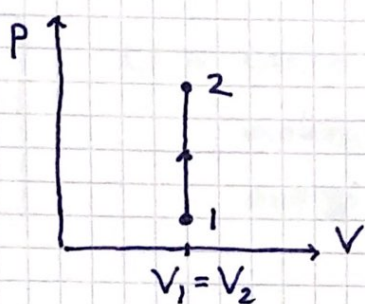
Skriver av disse årsakene gjerne δW , og generelt er dermed

$$\oint \delta W \neq 0$$

Arbeid i sentrale reversible prosesser:

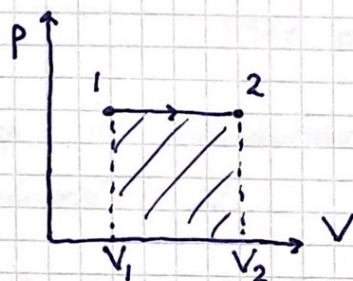
(15)

Isokor:



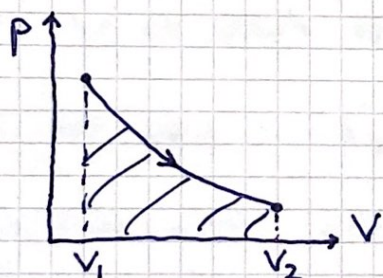
$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = 0$$

Isobar:



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

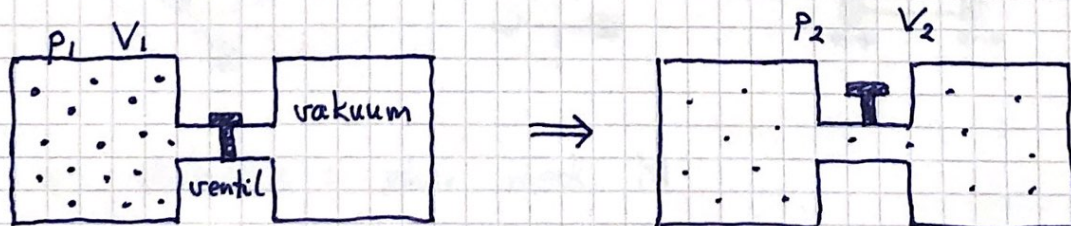
Isoterm, med ideell gass:



$$p(V) = nRT/V$$

$$\Rightarrow W = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Fri utvidelse:



Med $p > 0$ og $V_2 > V_1$ blir $\int_1^2 p dV > 0$,
men prosessen er irreversibel, slik at
 $\delta W = p dV$ ikke kan brukes.
Vi innser at her er $W = 0$.

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

(16)



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

E_k avhenger av molekylenes hastigheter, og dermed temperaturen T . Mer om det senere.

E_p avhenger av avstanden mellom molekylene, og dermed volumet V .

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

For ideell gass: $E_p = 0$, ingen v.v. mellom partiklene

$\Rightarrow U$ er uavh. av $V \Rightarrow U = U(T)$

Atomær gass: $E_k = E_k^{\text{trans}}$

Molekyler med indre frihetsgrader:

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

U er ekstensiv: øker med N

U er en tilstandsfunksjon:

dU er et totalt differensial

$$\oint dU = 0$$

2.4 Varme og 1. hovedsetning [LHL 15; YF 19.4]

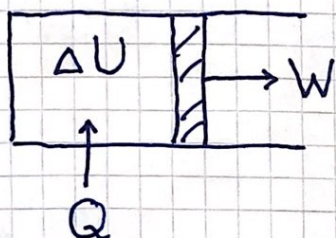
(17)

Første hovedsetning slår fast hva varme er:

Varme er energioverføring som skyldes temperaturforskjeller

Mekanismer for varmetransport er varmeledning, stråling og konveksjon (strømning). Mer senere.

Alle andre former for energioverføring er arbeid. Dermed, pga energibevarelse:



$$Q = \Delta U + W$$

↑ ↑ ↑
tilført varme endring i indre energi utført arbeid

For små endringer: $dQ = dU + dW$

Dvs, Q og W er prosessvariable, og dQ og dW er ikke totale differensialer.

Energienheten kalori:

1 cal = energimengden som øker T fra 14.5 til 15.5 °C i 1 g H_2O ved $p=1$ atm.
= 4.184 J

Innen kjemi: $1 \text{ kcal/mol} = 4184 \text{ J/mol}$
 $\approx 6.95 \cdot 10^{-21} \text{ J}$
 $\approx 43.4 \text{ meV}$ } pr partikkel

2.5 Kretsprosesser. Adiabatisk prosess

[LHL 15.1 ; YF 19.4+19.5]

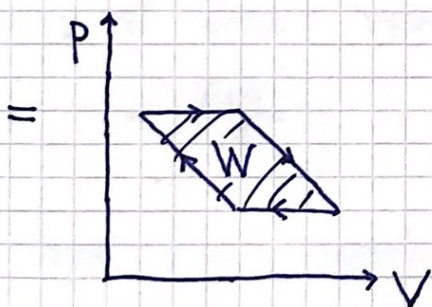
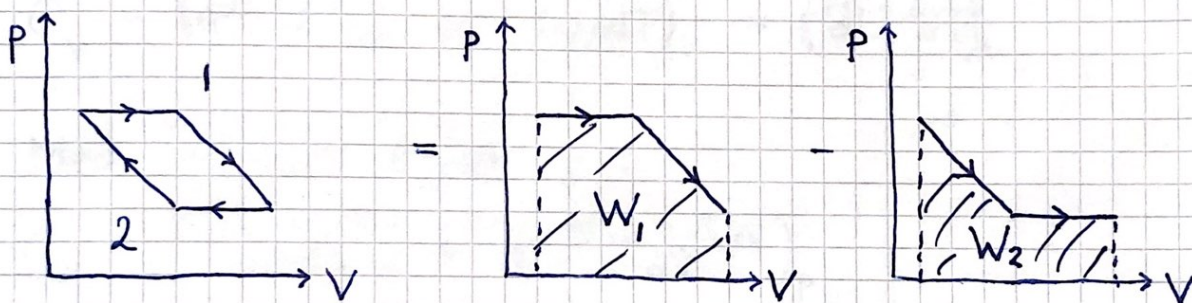
Kretsprosesser er sentrale i diverse praktiske innretninger, som kjøleskap, varmepumper, forbrenningsmotorer etc.

Starter og ender i samme tilstand

$$\Rightarrow \Delta U = 0 \quad (\text{da } U \text{ er tilstandsfunksjon})$$

$$\stackrel{\text{1. lov}}{\Rightarrow} Q = W \quad \text{for en kretsprosess}$$

Arbeid pr syklus :



Dvs: Netto arbeid W utført av systemet på omgivelsens tilsvarende omsluttet areal i pV -planet. $W > 0$ når omlop med klokke.

Adiabatisk prosess : $Q=0$ (ingen varmeutveksling mellom system og omgivelser). Da er $\Delta U = -W$ (1. lov)
 Mye mer om kretsprosesser og adiabatisk prosesser senere.

2.6 Varmekapasitet [LHL 15.2; YF 17.5, 19.7]

Hvor mye varme ΔQ må tilføres et system for å øke temperaturen med ΔT ?

Beskrives (tallfestes) med systemets varmekapasitet:

$$\boxed{C = \Delta Q / \Delta T} \quad \text{evt.} \quad C = dQ / dT$$

Vi ser at $[C] = J/K$.

Siden W , og dermed også Q , avhenger av prosessen, må også C avhenge av prosessen; dvs hvordan vi tilfører varme.

Med konstant volum V : ($dW = 0$)

$$C_V = (dQ/dT)_V = (dU/dT)_V = (\partial U / \partial T)_V$$

Med konstant trykk p :

$$C_p = (dQ/dT)_p = \left(\frac{dU + dW}{dT} \right)_p$$

Hvis vi antar reversibelt arbeid, $dW = p \cdot dV$:

$$C_p = \left(\frac{dU}{dT} \right)_p + p \left(\frac{dV}{dT} \right)_p$$

- Skal senere vise at $C_p > C_V$ (alltid)
- Siden C er prop. med stoffmengden, er det hensiktsmessig med spesifikke varmekapasiteter:
 $c = C/M$ = varmekap. pr masseenh. ($J/K \cdot kg$)
 $c_m = C/n$ = molar varmekap. ($J/K \cdot mol$)

2.7 Differansen $C_p - C_v$ [LHL 15.2; YF 19.7]

(20)

$$\begin{aligned} dQ &= dU + dW = dU + p dV \quad (\text{1. lov med rev. arbeid}) \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p dV \quad (U = U(T, V)) \end{aligned}$$

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

$$\Rightarrow \boxed{C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} \quad \text{Gjelder generelt.}$$

- Væsker og faste stoffer: Liten $\frac{\partial V}{\partial T}$ (se s. 8)
Dermed er $C_p \approx C_v$. (Men $C_p > C_v$)

- Gasser: Større $\partial V / \partial T$. Dermed $C_p > C_v$.

- Ideell gass: $U = U(T) \Rightarrow \partial U / \partial V = 0$
Dessuten er $\partial V / \partial T = \partial(nRT/p) / \partial T = nR/p$

Dermed: $C_p - C_v = nR$; $C_{pm} - C_{vm} = R$

Stemmer godt for de fleste gasser, så lenge tettheten er lav. Eksperimenter gir videre:

- Atomære gasser (edelgasser): $C_{vm} \approx \frac{3}{2} R$
- Toatomige " (N₂, O₂, ...): $C_{vm} \approx \frac{5}{2} R$
- Metaller (Al, Cu, ...): $C_m \approx 3R$

Dette forklarer vi senere i kurset!

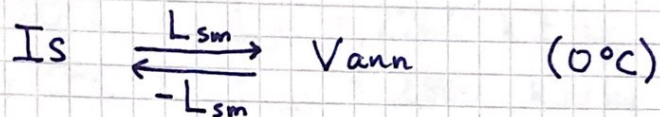
2.8 Latent varme [LHL 13.2; YF 17.6]

(21)

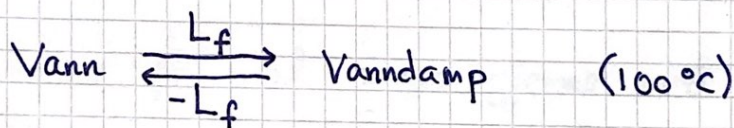
Latent varme L er varme som må tilføres, eller som avgis til omgivelsene, i en faseovergang.

Eks: H_2O

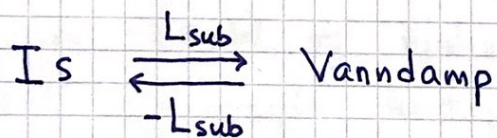
Smelting / Frysing (størkning):



Fordamping / Kondensasjon:



Sublimasjon / Deposisjon:



L går med til:

- å gjøre et arbeid mot det ytre trykket (typisk 1 atm), ved fordamping og sublimasjon. (Ved smelting er $\Delta V \approx 0$.)
- å rive molekylene fra hverandre, dvs bryte bindinger.

Merk at temperaturen er konstant ved faseovergangen. Tilført varme omdanner mer is til vann uten at T øker. Is og vann er i likevekt ved smelte temperaturen, 0°C ved normalt trykk. Tilsvarende ved fordamping og sublimasjon.

Is ved 0°C : $L_{sm} = 333 \text{ kJ/kg}$ (evt J/g)

Vann ved 100°C : $L_f = 2260 \text{ kJ/kg}$

Is under 0°C : $L_{sub} \approx 2800 \text{ kJ/kg}$

dvs $L_{sub} \approx L_{sm} + L_f$, ikke så uventet.

Latent varme pr mol angis gjerne med liten l :

l_{sm} , l_f , l_{sub}

Varmepumper (Lab) og kjøleskap:

Kjølemediet gjennomgår kretsprosess som involverer både fordamping og kondensasjon.

$\Rightarrow L_f$ en viktig størrelse i slike "maskiner".

2.9 Adiabatiske prosesser [LHL 15.3; YF 19.8]

(23)

Fra sist: $\delta Q = 0 \quad \Rightarrow \quad 0 = dU + \delta W \quad (1. \text{ lov})$

Antar reversibelt arbeid og ideell gass:

$$\delta W = p \cdot dV = nRT \, dV/V$$

Fra s. 20: $nR = C_p - C_v$

Fra s. 19: $dU = C_v \, dT$

$$\Rightarrow 0 = C_v \, dT + (C_p - C_v) T \, \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} = - \left(\frac{C_p}{C_v} - 1 \right) \frac{dV}{V}$$

Vi definerer adiabatkonstanten $\gamma = C_p/C_v \quad (\gamma > 1)$
og integrerer på begge sider:

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

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

$$\Rightarrow T \cdot V^{\gamma-1} \text{ er konstant langs en adiabat}$$

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

$$pV \cdot V^{\gamma-1} = pV^{\gamma} \text{ er konst. langs adiabat}$$

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

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

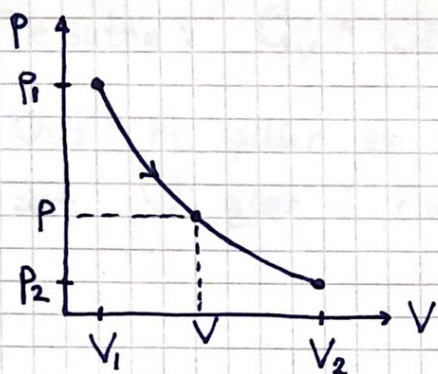
$$\text{dvs } p \cdot T^{-\frac{\gamma}{\gamma-1}} \text{ er konst. langs adiabat}$$

Adiabat : $p V^\gamma = \text{konst.} ; \gamma > 1$

Isoterm : $p V = \text{konst.}$

$\Rightarrow$ Adiabater er brattere enn isotermer i pV -diagram.

Arbeid ved adiabatisk utvidelse :



Etersom $Q=0$, ber vi finne

$$W = -\Delta U = -C_V \Delta T$$

$$\text{med } \Delta T = T_2 - T_1.$$

Langs adiabatan er $p V^\gamma = p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$,
 dvs $p(V) = p_1 V_1^\gamma V^{-\gamma}$ evt. $p(V) = p_2 V_2^\gamma V^{-\gamma}$

Dermed:

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV \\ &= p_1 V_1^\gamma \cdot (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) / (1-\gamma) \\ &= (p_1 V_1 - p_2 V_2) / (\gamma - 1) \end{aligned}$$

som kan omskrives:

$$p_1 V_1 - p_2 V_2 = nR(T_1 - T_2) = -nR\Delta T$$

$$\gamma - 1 = (C_p - C_v) / C_v = nR / C_v$$

$$\Rightarrow W = -C_v \Delta T = -\Delta U ; \quad \text{OK!}$$

2.10 Entalpi [LHL 17.6]

(25)

$$H = U + pV$$

H = systemets entalpi (tilstandsfunksjon)

$$\Rightarrow C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{dU + p dV}{dT} \right)_p = \left(\frac{d(U + pV)}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$$

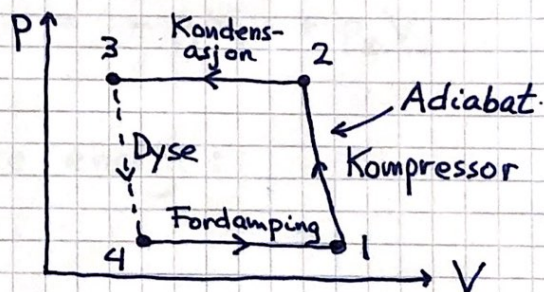
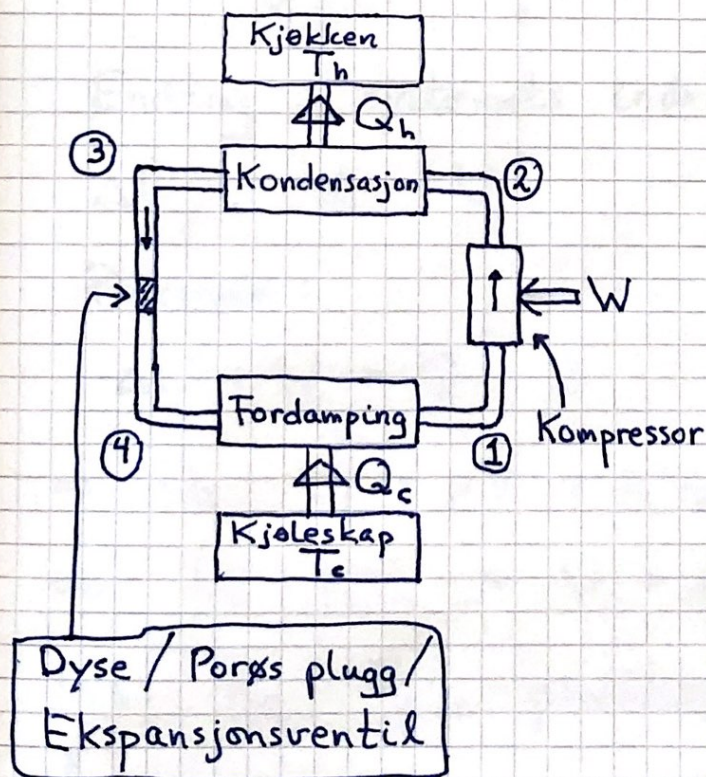
Dessuten: $C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v$

Dvs: H spiller en tilsvarende rolle i isobare prosesser som U gjør i isokore prosesser.

2.11 Joule-Thomson-effekten [LHL 17.8]

Motivasjon: Kjøleskap, med kompressor. (Lab!)

Skisse:

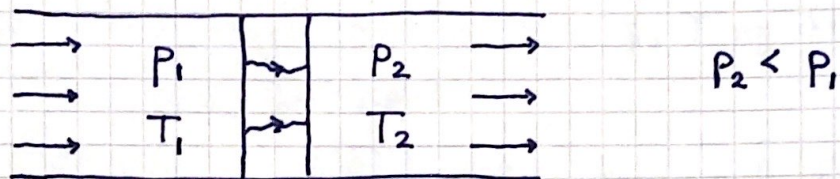


1, 2: Gass

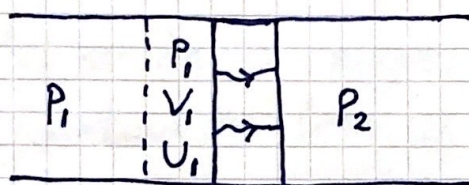
3, 4: Væske + gass

Kjølemediet presses gjennom dysen / ekspansjonsventilen. Sterkt irreversibel prosess med betydelig trykkfall.

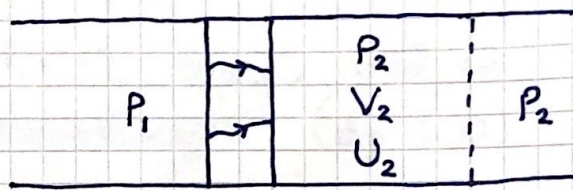
La oss fokusere på ekspansjonsventilen:



Vi antar adiabatisk prosess ($Q=0$) og følger en fluidmengde med volum V_1 som utvider seg til et volum V_2 ; det er nå systemet:



Før [③ : 25]



Etter [④ : 25]

Arbeid utført av systemet; på omgivelsene:

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

Endring i systemets indre energi:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Dermed:

$$\Delta U + W = Q = 0$$

$$\Rightarrow U_2 - U_1 - P_1 V_1 + P_2 V_2 = 0$$

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

Dvs: $H_2 = H_1$, prosessen er isentalpisk
[og, pr en rimelig antagelse, adiabatisk]

Temperaturrendring:

(27)

Vi må i praksis ha avkjøling hvis kjøleskapet skal virke. De aktuelle tilstandsvariablene er her p , T og H , dvs $T = T(p, H)$. Dermed:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H dp + \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p dH, \text{ som med } dH = 0 \text{ gir}$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H dp$$

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

Vi ser da at avkjøling, $dT < 0$, oppnås ved en isentalpisk ($dH=0$) trykkreduksjon ($dp < 0$) når $\mu_{JT} > 0$.

Ideell gass fungerer ikke:

$$-1 = \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H}_{\mu_{JT}} \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T}_{C_p} \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}_{C_p} \quad [\text{Syklisk regel; PCH 1.6}]$$

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

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T &= \left(\frac{\partial U(T)}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial}{\partial p} (p \cdot V(p, T))\right)_T \\ &= 0 + V + p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \end{aligned}$$

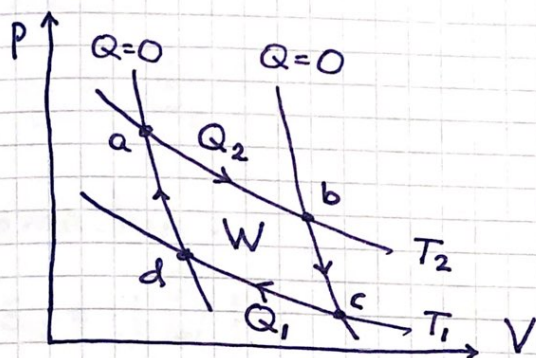
$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{nRT}{p}\right) = -\frac{nRT}{p^2} = -\frac{V}{p}$$

$$\Rightarrow \mu_{JT} = V + p \cdot \left(-\frac{V}{p}\right) = 0 \quad \Rightarrow \underline{\Delta T = 0}$$

Bruker ikke ideell gass i praksis / på lab.

2.12 Carnotprosessen [LHL 15.4; YF 20.6]

er følgende reversible kretsprosess:



Dvs 2 isotermer
og 2 adiabater.

La oss anta at
systemet er ideell gass.

Med klokka $\Rightarrow$ Varmekraftmaskin, tilført varme Q_2 brukes til å få gjort nyttig arbeid. Netto arbeid utført av systemet er W .

Virkningsgrad: $\eta = \text{nytte} / \text{kostnad}$

For varmekraftmaskin: $\eta = W / Q_2$

Mot klokka $\Rightarrow$ Kjøleskap eller varmepumpe, arbeid W brukes til å

- fjerne varme Q_1 fra kjøleskapet, temp. T_1
- tilføre varme Q_2 i stua, temp. T_2

Kjøleskap: $\epsilon_K = Q_1 / W$

Varmepumpe: $\epsilon_V = Q_2 / W$

Vi husker at $\oint dU = 0$, slik at

(29)

$$W = Q = Q_2 + Q_1$$

Varmekraftmaskin: $Q_2 > 0$, $Q_1 < 0$, $W > 0$

$$\Rightarrow \eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = 1 - |Q_1/Q_2| < 1$$

Kjølemaskin: $Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$, $W < 0$

$$\Rightarrow \varepsilon_K = \left| \frac{Q_1}{W} \right| = \left| \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} \right| = \left| 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \right|^{-1}$$

Värmepumpe: $Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$, $W < 0$

$$\Rightarrow \varepsilon_V = \left| \frac{Q_2}{W} \right| = \left| \frac{Q_2}{Q_2 + Q_1} \right| = \left| 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \right|^{-1}$$

Vi regner ut Q_1 og Q_2 (med klokka):

Med ideell gass er $\Delta U = 0$ langs de to isotermene; dermed er

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

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

Bruker deretter at

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{konstant}$$

langs adiabatene.

$$T_1 V_d^{\gamma-1} = T_2 V_a^{\gamma-1} \quad \text{og} \quad T_1 V_c^{\gamma-1} = T_2 V_b^{\gamma-1} \quad (30)$$

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

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

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{nRT_1 \ln(V_d/V_c)}{nRT_2 \ln(V_b/V_a)} = -\frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{\ln(V_c/V_d)}{\ln(V_b/V_a)} = -\frac{T_1}{T_2}$$

Carnot-varmekraftmaskin: $\eta_c = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$

Carnot-kjøleskap:

$$\epsilon_{kc} = \left| 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \right|^{-1} = \left| 1 - \frac{T_2}{T_1} \right|^{-1} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} > 0$$

Carnot-varmepumpe:

$$\epsilon_{vc} = \left| 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \right|^{-1} = \left| 1 - \frac{T_1}{T_2} \right|^{-1} = \frac{T_2}{T_2 - T_1} > 1$$

For Carnotprosessen ser vi at

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = \oint \frac{dQ}{T} = 0,$$

som gjelder for en vilkårlig reversibel kretsprosess; det beviser vi senere.

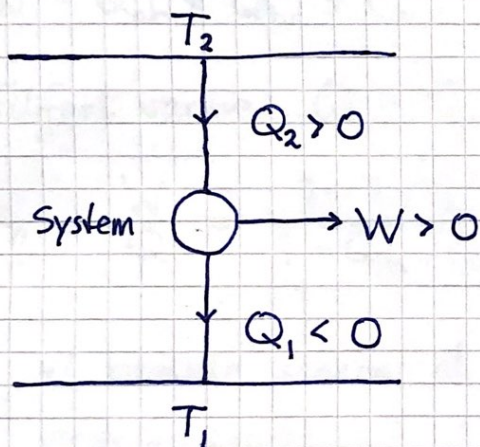
Dvs, dQ/T er et totalt differensial når prosessen er reversibel. Vi skriver $dS = dQ_{rev}/T$ der tilstandsfunksjonen S er systemets entropi. Mer om det straks.

(31)

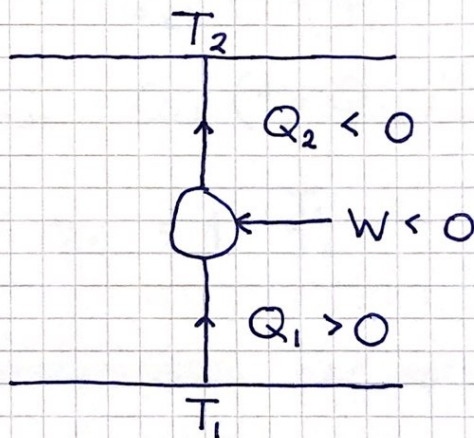
Varmereservoar:

Reversible isoterme prosesser fordrer termisk kontakt mellom systemet og et varmereservoar, dvs omgivelser med stor varmekapasitet C slik at $\Delta T = Q/C = 0$ i varmereservoaret, selv når varme Q overføres til eller fra systemet.

Carnotprosessen er unik fordi den involverer bare to varmereservoarer:



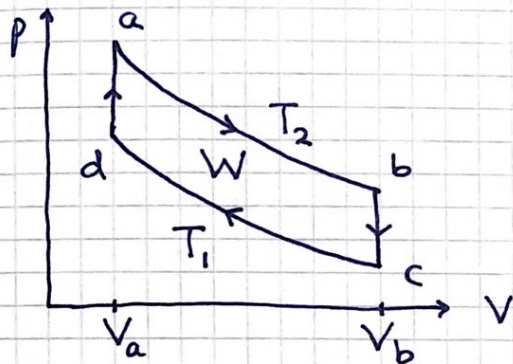
Varmekraftmaskin



Kjøleskap, varmepumpe

Andre reversible kretsprosesser involverer flere varmereservoarer siden systemet utveksler varme med omgivelsene ved flere temperaturer mellom kretsprosessens minste og største temperatur.

Eks: Kretsprosess med to isotermer og to isokorer, 32
 ideell gass. Bestem virkningsgraden. (Anta
 varmekraftmaskin.)



$$Q_{ab} = nRT_2 \ln \frac{V_b}{V_a} > 0$$

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

$$Q_{cd} = nRT_1 \ln \frac{V_a}{V_b} < 0$$

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

$$W = Q_{ab} + Q_{bc} + Q_{cd} + Q_{da} = Q_{ab} \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)$$

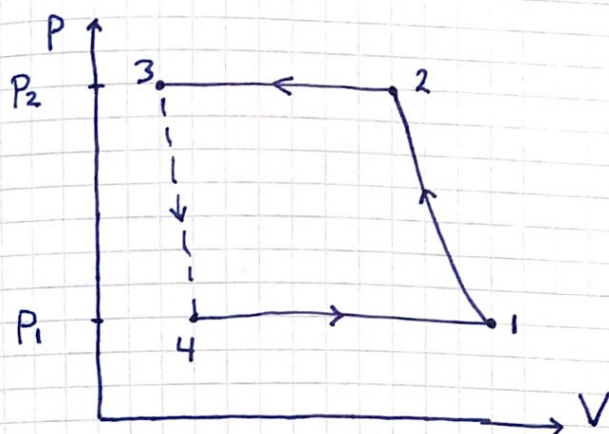
$$\text{Tilført varme: } Q = Q_{ab} + Q_{da} = Q_{ab} \left(1 + Q_{da}/Q_{ab}\right)$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{W}{Q} = \frac{1 - T_1/T_2}{1 + Q_{da}/Q_{ab}} < \eta_c = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

- Vi beviser senere at Carnotprosessen har optimal virkningsgrad.
- Hvis $b \rightarrow c$ og $d \rightarrow a$ skal være reversible prosesser, må vi ha "uendelig mange" varmereservoarer med temp. mellom T_1 og T_2 .

Eks: Varmepumpe / kjøleskap på laben

(33)



$$Q_{12} = 0 \quad (\text{reversibel adiabatisk kompresjon})$$

$$Q_{23} = H_3 - H_2 = \text{varme avgitt fra kjølemediet til høytemperaturreservoaret (kondensasjon)}$$

$$Q_{34} = 0 \quad (\text{irreversibel adiabatisk utvidelse})$$

$$H_4 = H_3 \quad (\text{isentalpisk prosess})$$

$$Q_{41} = H_1 - H_4 = \text{varme tilført kjølemediet fra lavtemperaturreservoaret (fordamping)}$$

$$W = Q_{23} + Q_{41} = H_3 - H_2 + H_1 - H_4 = H_1 - H_2 \\ = \text{netto arbeid utført av kjølemediet}$$

Effektfaktorene blir dermed bestemt kun av entalpidifferanser:

$$\text{Varmepumpe: } \varepsilon_v = |Q_{23}/W| = \frac{H_2 - H_3}{H_2 - H_1}$$

$$\text{Kjøleskap: } \varepsilon_k = |Q_{41}/W| = \frac{H_1 - H_3}{H_2 - H_1}$$

3. Termodynamikkens 2. lov [LHL 16; YF 20] (34)

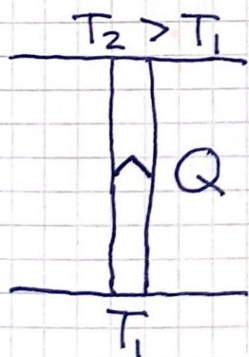
3.1 Energibevarelse er ikke alt [LHL 16.1; YF 20.5]

Kelvin og Clausius formulerte 2. hovedsetning på ulike måter. Men vi skal se at de to formuleringene er ekvivalente.

Kelvin: Det er umulig å konstruere en kretsprosess slik at nettoresultatet er at varme avgis fra et varmereservoar og omsettes fullt ut i arbeid.

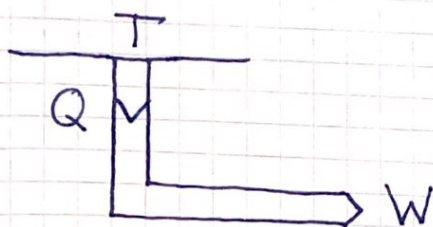
Clausius: Det er umulig å konstruere en kretsprosess slik at nettoresultatet er at en varmemengde avgis fra ett varmereservoar og absorberes av et annet med høyere temperatur.

Skjematisk:



er umulig (C)

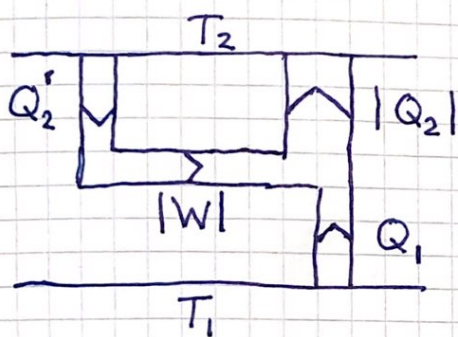
Opplagt, basert på all erfaring.



er umulig (K)

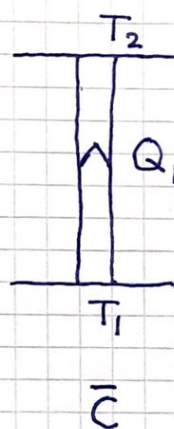
Vi viser at dersom Kelvins kretsprosess er mulig, er også Clausius sin mulig, og omvendt. Dvs

$$\bar{K} \Leftrightarrow \bar{C}$$

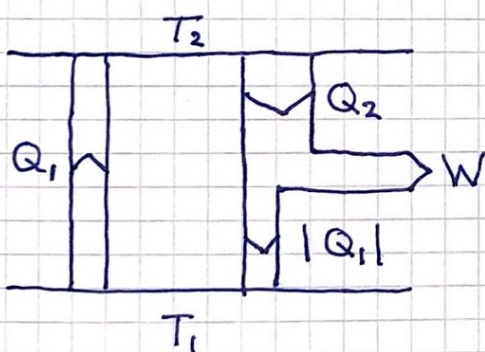


$\bar{K}$ + kjøleskap

$\Rightarrow$

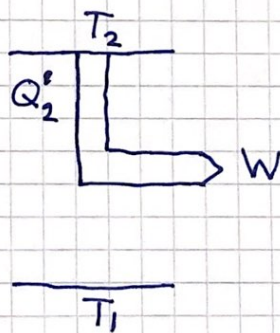


$\bar{C}$



$\bar{C}$ + varmekraftmaskin

$\Rightarrow$



$\bar{K}$

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

Dermed: $K \Leftrightarrow C$; hvis Kelvin har rett, har også Clausius rett, og omvendt.

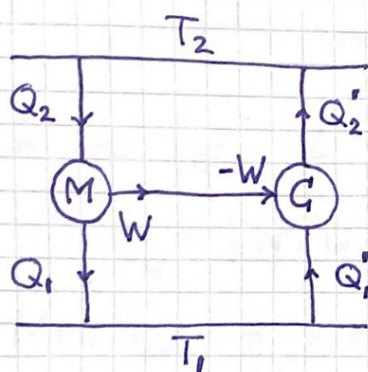
3.2 Carnots teorem

[LHL 16.2 ; YF 20.6]

(36)

- Carnotprosessen virkningsgrad $\eta_c = 1 - T_1/T_2$ er optimal.
- Virkningsgraden $\eta_c = 1 - T_1/T_2$ er uavhengig av typen arbeidssubstans.

Bevis :



- G = reversibel Carnotmaskin med ideell gass som arbeidssubstans. Virkningsgrad $\eta_c = 1 - T_1/T_2$ hvis den brukes som varmekraftmaskin. Her brukt som varmepumpe.
- M = en helt vilkårlig varmekraftmaskin, gjerne irreversibel, og gjerne med noe annet enn ideell gass som arbeidssubstans.
- Vi ser at netto resultat er kun varmeoverføring mellom de to varmereservoarene. Ifølge andre hovedsetning er da

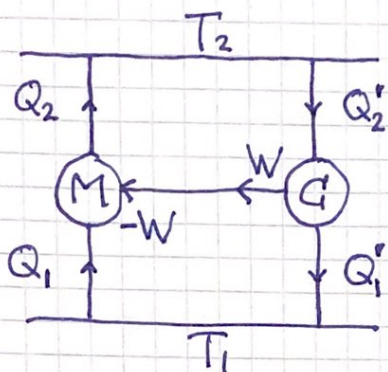
$$\Delta Q = Q_2 + Q_2' = |Q_2| - |Q_2'| \geq 0$$

Dermed ; $|Q_2| \geq |Q_2'|$ dvs $|W/Q_2| \leq |W/Q_2'|$

Med andre ord, $\eta_M \leq \eta_c$

(37)

- Anta så at M også er reversibel, dvs den er en Carnotmaskin, men arbeidssubstansen er hva som helst. Da kan både M og G reverseres:



2. Lov gir nå $|Q'_2| \geq |Q_2|$, dvs

$$\eta_M = |W/Q_2| \geq \eta_c = |W/Q'_2|$$

Men hvis $\eta_c \geq \eta_M$ og $\eta_M \geq \eta_c$ må vi ha $\eta_M = \eta_c$.

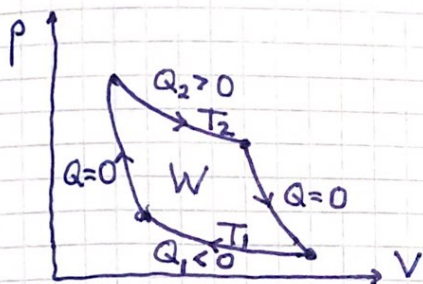
Dvs: Alle reversible Carnotmaskiner, uansett arbeidssubstans (dvs type system), har optimal virkningsgrad $\eta_c = 1 - T_1/T_2$

4. Entropi [LHL 17; YF 20]

(38)

4.1 Clausius' ulikhet [LHL 17.1]

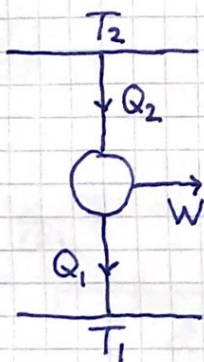
Reversibel Carnot-prosess:



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

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

Reell prosess der varme uttrekkes med to varmereservoar ved temp. T_1 og $T_2 > T_1$:



2. lov

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

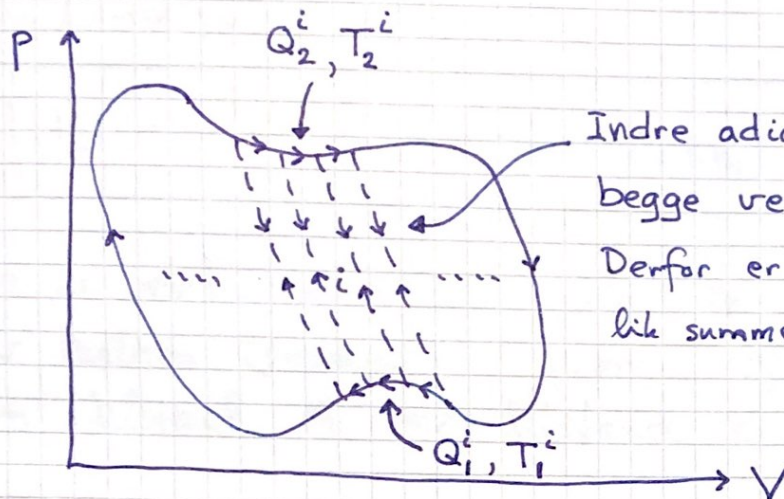
$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

Dvs, for enhver slik kretsprosess:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

(39)

En vilkårlig kretsprosess kan betraktes som en sum av mange "små" kretsprosesser ($i=1,2,3,\dots,n$) som utveksler varme ($Q_2^i > 0$, $Q_1^i < 0$) med to varmereservoar ved temperatur T_2^i og T_1^i :



Indre adiabater gjennomløpes begge veier og kansellerer. Derfor er "ytre" kretsprosess lik summen av de n "små".

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

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

$$\xrightarrow{n \rightarrow \infty} \boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0}$$

Clausius' ulikhet, for en vilkårlig kretsprosess.

Hvis kretsprosessen er reversibel:

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

og dermed

$$\boxed{\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0}$$

4.2 Entropi

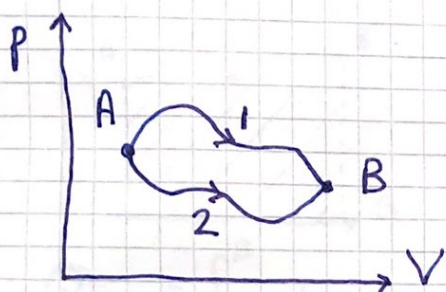
[LHL 17.1; YF 20.7]

(40)

$\oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0$ betyr at størrelsen $\frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$ er et totalt differensial med en tilhørende tilstandsfunksjon:

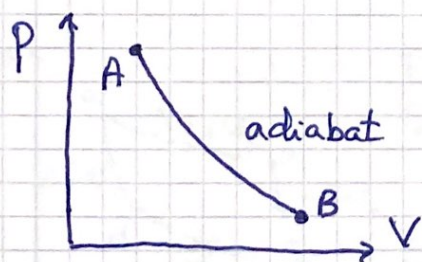
$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} ; S = \text{entropi} ; \oint dS = 0$$

Da er entropiendringen $\Delta S = S_B - S_A$ uavhengig av hvilken (reversibel!) prosess systemet gjennomgår fra tilstand A til tilstand B:



$$\Delta S = S_B - S_A = \left\{ \int_A^B dS \right\}_1 = \left\{ \int_A^B dS \right\}_2$$

Reversibel og adiabatisk prosess:



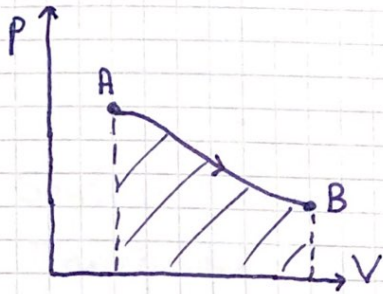
$$\begin{aligned} 0 &= dQ_{\text{rev}} = T dS \\ \Rightarrow dS &= 0 \text{ langs hele prosessen} \\ \Rightarrow S_B &= S_A ; \text{ en isentropisk prosess} \end{aligned}$$

For irrev. prosesser er $\oint dQ/T < 0$, og vi kan ikke sette $dQ/T = dS$. For irrev. adiabat er $\Delta Q = 0$ men $\Delta S \neq 0$. (Skal senere se at da er $\Delta S > 0$.)

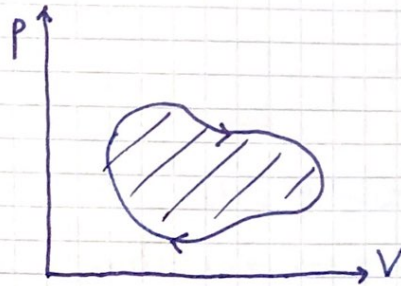
4.3 S-T-diagram

(41)

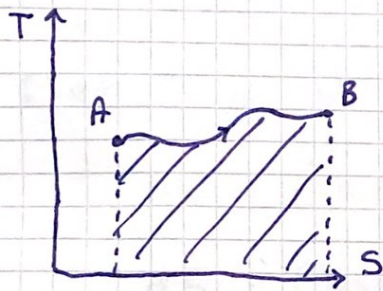
$$\begin{aligned} dW_{\text{rev}} &= p dV \Rightarrow \text{naturlig / nyttig med } pV\text{-diagram} \\ dQ_{\text{rev}} &= T dS \Rightarrow \text{---"--- } TS\text{-diagram} \end{aligned}$$



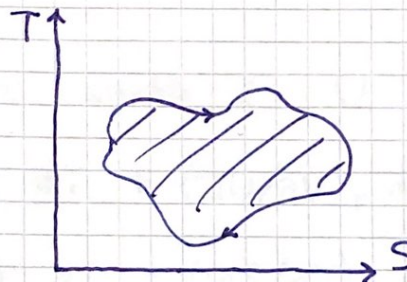
$$W_{\text{rev}} = \int_A^B p dV$$



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



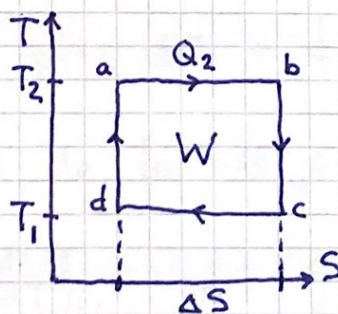
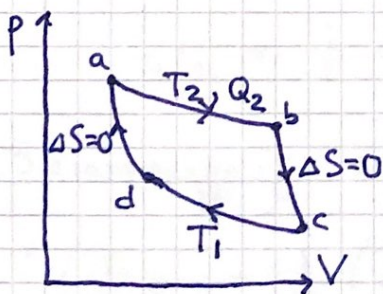
$$Q_{\text{rev}} = \int_A^B T dS$$



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

$$\oint dU = 0$$

Carnotprosessen:



$$W = (T_2 - T_1) \cdot \Delta S$$

$$Q_2 = T_2 \cdot \Delta S$$

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

4.4 Den termodynamiske identitet [LHL 17.5]

(42)

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

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

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

Sentral sammenheng for reversible prosesser.
Inneholder kun tilstandsfunksjoner.

Eks: Hva er $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ uttrykt ved p og T ?

Løsning:

Med T og V som variable i U og S er

$$dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV$$

$$dS = (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV$$

Fra TDI:

$$dS = \frac{1}{T} (dU + p dV)$$

Setter inn for dU :

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

Sammenligning av de to uttrykkene for dS gir:

$$(\frac{\partial S}{\partial T})_V = \frac{1}{T} (\frac{\partial U}{\partial T})_V \quad \text{og} \quad (\frac{\partial S}{\partial V})_T = \frac{1}{T} [(\frac{\partial U}{\partial V})_T + p]$$

Derivasjon mhp hvor V og T gir nå hvor
 $(\partial^2 S / \partial V \partial T)$ og $(\partial^2 S / \partial T \partial V)$, som må være
lik hverandre:

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

(43)

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

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

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p} \quad \text{PCH 4.18}$$

4.5 Differansen $C_p - C_v$ [LHL 17.5]

$$\text{Fra s. 20: } C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\text{PCH 4.18} \Rightarrow C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Dvs: 2. lov og entropien S knytter kalorimetriske målinger (C_p og C_v) direkte til formen på tilstandsligningen ($p(T)$, $V(T)$).

Siden $(\partial V / \partial T)_p$ ikke alltid er positiv (jf H_2O mellom $0^\circ C$ og $4^\circ C$), er dette foreløpig ikke bevis for at $C_p > C_v$.

$$\text{Men med syklisk regel: } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = -1$$

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

fordi kompressibiliteten $\alpha_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0$ alltid.

Eksempler:

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

• Ideell gass:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{nR}{V} = \frac{p}{T} \Rightarrow \frac{\partial U}{\partial V} = 0 \Rightarrow U = U(T)$$

Tidligere begrunnet mikroskopisk (s. 16): Ingen vekselvirkninger mellom partiklene i gassen.

Nå med ren termodynamikk, 1. og 2. lov (TDI).

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

4.6 ΔS i reversible prosesser [LHL 17.2; YF 20.7]

Vi ser på noen eksempler.

Eks 1: Faseoverganger

$T = \text{konstant}$; $Q = L = \text{latent varme}$

$$\Rightarrow \underline{\Delta S = L/T}$$

$L > 0$ ved smelting, fordamping og sublimasjon

$$\Rightarrow S_{\text{fast}} < S_{\text{væske}} < S_{\text{gass}}$$

Eks 2: S som funksjon av T og V

$$TDI \Rightarrow dS = \frac{1}{T} (dU + p dV)$$

Med $dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV$
 samt PCH 4.18 og $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ får vi

$$dS = C_V dT/T + (\partial p / \partial T)_V dV$$

hvoretter kjennskap om tilstandsligningen (dvs $p(T, V)$)
 og $C_V(T)$ gjør det mulig å bestemme $S(T, V)$
 ved integrasjon.

Eks 3: Ideell gass

La oss anta konstant C_V i det aktuelle temperatur-
 området. (Mer om $C_V(T)$ senere.)

Med $p = nRT/V$ er $(\partial p / \partial T)_V = nR/V$ slik at

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Relativt en valgt referansetilstand (T_0, V_0) blir

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}$$

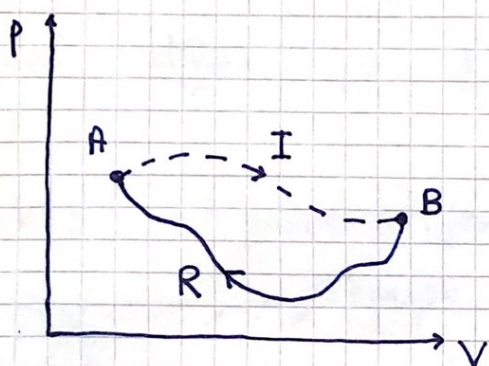
4.7 Prinsippet om entropiens økning [LHL 17.3; YF 20.7] (46)

Vi har fra før $dS = dQ_{\text{rev}}/T$ og dermed

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

Med Clausius' ulikhet skal vi vise at generelt er

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



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

R: vilkårlig reversibel prosess fra B til A

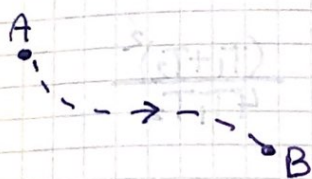
$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \Rightarrow \underbrace{\left\{ \int_A^B \frac{dQ}{T} \right\}_I}_{=0 \text{ fordi } dQ=0 \text{ hele veien}} + \underbrace{\left\{ \int_B^A \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \right\}_R}_{= \int_B^A dS = S_A - S_B} \leq 0$$

$\Rightarrow \Delta S = S_B - S_A \geq 0$ for den vilkårlige prosessen I i det varmeisolerte systemet

1. og 2. lov samlet:

Universets energi er konstant, dets entropi øker

4.10 ΔS i irreversible prosesser [LHL 17.3; YF20.7] (47)



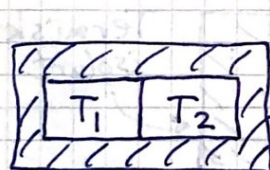
Vi kan ikke bruke $\int_A^B dQ/T$ for en irreversibel prosess for å beregne $\Delta S = S_B - S_A$.

Men: Vi kan velge en vilkårlig reversibel prosess og beregne

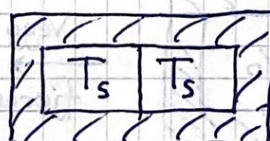
$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

med $\frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = dS = \frac{1}{T}(dU + pdV) = C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$

Eks 1: Temperaturutjevning mellom to identiske klosser



Termisk isolert



Likevekt

$$T_s = ?$$

$$\Delta S = ?$$

Løsning: $\Delta V \approx 0 \Rightarrow dS = C_V dT/T$; for en hypotetisk reversibel temp. utjevning for hver av de to klossene

Identiske klosser $\Rightarrow$ Samme $|\Delta T| = |\Delta Q|/C_V$ for klossene

$$\Rightarrow \underline{T_s = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)}$$

Entropiendring:

Starttilstand: $S_i = S_1 + S_2 = \int_0^1 dS + \int_0^2 dS$

$$= C_V \ln(T_1/T_0) + C_V \ln(T_2/T_0)$$

$$= C_V \ln(T_1 T_2 / T_0^2)$$

Her er T_0 en vilkårlig referansetemperatur

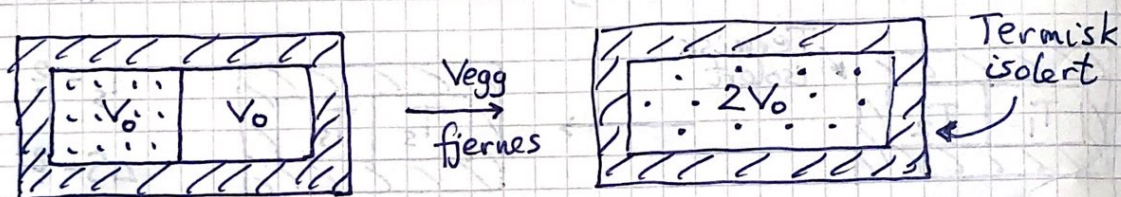
$$\text{Slutt-tilstand: } S_s = \int_{T_0}^{T_s} 2C_V \frac{dT}{T} = 2C_V \ln \frac{T_s}{T_0} = C_V \ln \left(\frac{T_s}{T_0} \right)^2 \quad (48)$$

$$\Rightarrow \Delta S = S_s - S_i = C_V \ln \left(\frac{T_s^2}{T_1 T_2} \right) = C_V \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2}$$

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

Som ventet er $\Delta S > 0$: Varmer utveksles ved endelige temp.forskjeller mellom de to klossene. Da er prosessen irreversibel. Reversible prosesser krever infinitesimale temp.forskjeller når varme utveksles.

Eks 2: Irreversibel utvidelse av ideell gass.



Løsning: $Q=0$ (termisk isolert) og $W=0$ (gassen gjør ikke arbeid) slik at $\Delta U=0$ og $T=\text{konstant}$. Dermed kan vi beregne ΔS med utgangspunkt i $TdS = p dV$, dvs $dS = p dV/T = Nk_B dV/V$:

$$\Delta S = \int dS = Nk_B \int_{V_0}^{2V_0} \frac{dV}{V} = \underline{Nk_B \ln 2}$$

Som ventet ble $\Delta S > 0$ også her.

4.11 Mikrofysisk tolkning av S [LHL/7.11; YF 20.8] (49)

Mikroskopisk tilstand for N partikler er gitt ved posisjonene $\vec{r}_i$ og impulsene $\vec{p}_i$; $i=1, 2, \dots, N$.

Makroskopisk tilstand er gitt ved noen få termodynamiske variable p, V, T .

Anta Ω ulike mikrotilstander for en gitt makrotilstand, med lik sannsynlighet $1/\Omega$ (for enkelhets skyld).

Hvordan avhenger entropien S av Ω ?

- S øker med Ω (Jf. eks. med utvidelse av ideell gass: Flere mikrotilstander for N molekyler i volum $2V_0$ enn i volum V_0 .)
- S er ekstensiv (Jf. eks. med temperaturutjeining.)

1	2
---	---

$$S = S_1 + S_2$$

Ω_j = antall mikrotilst. i delsystem j ; $j=1, 2$

$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$ = antall mikrotilst. totalt

Dermed:

$$S(\Omega) = S(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = S(\Omega_1) + S(\Omega_2)$$

som gjelder for logaritmer.

Enhet: $[S] = [Q/T] = J/K$; $[k_B] = J/K$

Boltzmanns definisjon:

$$S = k_B \ln \Omega$$

[På Boltzmanns gravstein: $S = k \ln W$; arbeid er jo A for Arbeit på tysk.]

Eks 1: Myntkast, $N=4$ og $N \gg 1$ mynter

$N=4$: $\Omega = 2^N = 2^4 = 16$ mikrotilstander

K = antall "krone" = 5 makrotilstander

K	Ω_K	P_K	} Mest sannsynlig med like mange kron og mynt.
0	1	$1/16$	
1	4	$1/4$	
2	6	$3/8$	
3	4	$1/4$	
4	1	$1/16$	

$$N \gg 1: \Omega_K = \binom{N}{K} = \frac{N!}{K!(N-K)!}$$

Smal sannsynlighetsfordeling sentrert om $K = N/2$.

E.eks: Hvis $N=10000$, hva er $\Omega_{5000}/\Omega_{5100}$, dvs
 $P(K=N/2)/P(K=\frac{N}{2}+\sqrt{N})$?

$$\begin{aligned} \ln n! &= \ln(1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot n) = \sum_{x=1}^n \ln x \approx \int_1^n \ln x \, dx \\ &= \int_1^n (x \ln x - x) = n \ln n - n + 1 \approx n \ln n - n \end{aligned}$$

$$\Omega_{5000} = 10^4! / (5000!)^2; \quad \Omega_{5100} = 10^4! / 5100! \cdot 4900!$$

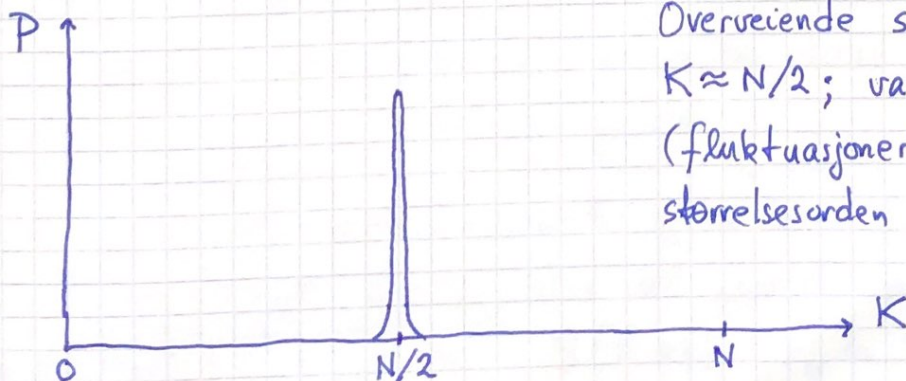
$$S_{5000}/k_B \approx 10^4 \ln 10^4 - 2 \cdot 5000 \cdot \ln 5000 = 6931.47$$

$$S_{5100}/k_B \approx 10^4 \ln 10^4 - 5100 \ln 5100 - 4900 \ln 4900 = 6929.47$$

$$\Rightarrow \frac{\Omega_{5000}}{\Omega_{5100}} \approx e^2 \approx 7.4$$

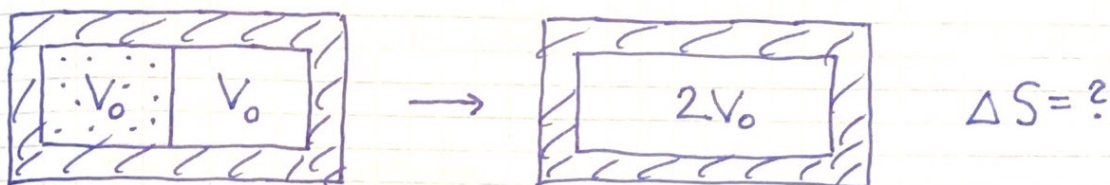
Med andre ord:

Overveiende sannsynlig med
 $K \approx N/2$; variasjoner
(fluktuasjoner) av
størrelsesorden $\sqrt{N}$.



Eks 2: Utvidelse av ideell gass, N molekyler

(51)



Løsning: Del volumet V_0 i M små delvolum $\Delta = V_0/M$ og spesifiser en gitt mikrotilstand ved hvilket delvolum hver partikkel befinner seg i.

$$\Rightarrow \Omega(V_0) = M^N; \quad \Omega(2V_0) = (2M)^N \quad (*)$$

$$\Rightarrow \Delta S = S(2V_0) - S(V_0)$$

$$= k_B \ln(2M)^N - k_B \ln M^N$$

$$= Nk_B (\ln 2 + \ln M - \ln M)$$

$$= \underline{Nk_B \ln 2}$$

som med termodynamikk s. 48, evt. s. 45

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}$$

med $T = T_0$ og $V = 2V_0$.

[(*) Med ideell gass, dvs punktpartikler uten innbyrdes vekselvirkning, er alle disse mikrotilstandene like sannsynlige.]

En siste kommentar: Kvantemekanisk system er i grunntilstanden (lavest mulig energi) når $T \rightarrow 0$. Hvis det kun er en grunntilstand, $\Omega = 1$, blir $S(T \rightarrow 0) = k_B \ln 1 = 0$.

Kinetisk teori

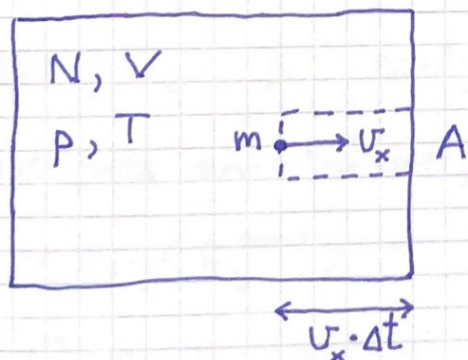
(52)

[PCH 9.1-9.5 + App.B ; LHL 14.1-14.3 ; YF 18.3-18.5]

9.1 Kinetisk gasteori, antagelser

- Lav tetthet, $V_{\text{molekyl}} \ll V/N = \text{tilgjengelig volum pr molekyl}$. OK ved normale betingelser:
 $V_{\text{molekyl}} \approx (3\text{\AA})^3$
$$\frac{V}{N} = \frac{k_B T}{p} \approx \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{10^5} \text{ m}^3 \approx (35\text{\AA})^3$$
- Klassisk dynamikk, elastiske kollisjoner mot glatte vegger (impuls $\parallel$ veggen bevart i kollisjon)
- Isotropi: ingen foretrukne retninger

9.3 Trykket i en ideell gass



$$N2: F_x = \frac{\Delta P_x}{\Delta t}$$

$\Rightarrow$ Trykk mot veggen:

$$p = F_x / A = \Delta P_x / A \cdot \Delta t$$

Impuls overført fra gassmolekylene til A i løpet av Δt :

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

Dermed: $p = \frac{N}{V} \cdot m \overline{v_x^2}$

Molekylene har en fordeling av hastigheter, så vi må bruke midlere (gjennomsnittlig) $\overline{v_x^2}$, dvs $\langle v_x^2 \rangle$.

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

$$\Rightarrow p = \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{3} m \langle v^2 \rangle = \frac{N}{V} \cdot \frac{2}{3} \langle E_k^{\text{trans}} \rangle$$

siden midlere translasjonsenergi pr molekyl er

$$\langle E_k^{\text{trans}} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

Mikroskopisk tolkning av T :

$$p = N k_B T / V = 2N \langle E_k^{\text{trans}} \rangle / 3V$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle E_k^{\text{trans}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T}$$

Dvs: T er et mål på molekylene's midlere translasjonsenergi.

Eks: C_V for edelgasser

Gass med enkeltatomer, slik at $E_k = E_k^{\text{trans}}$. Dermed:

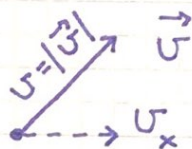
$$U = N \cdot \langle E_k^{\text{trans}} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\Rightarrow C_V = \partial U / \partial T = \frac{3}{2} N k_B = \frac{3}{2} n R,$$

i samsvar med eksp. verdier (se s. 20)

9.2, 9.4, 9.5 Maxwells hastighetsfordeling

(54)



Hastighet: $\vec{v}$
Fart: $v = |\vec{v}|$
Komponenter: v_x etc

Fartsfordeling: $f(v) \cdot dv =$ andel molekyler med fart mellom v og $v+dv$
 $=$ sanns. for at et gitt molekyl har fart mellom v og $v+dv$

Komponentfordeling: $g(v_x) dv_x =$ sanns. for at gitt molekyl har x-komponent av $\vec{v}$ mellom v_x og v_x+dv_x

Normering: $\int_0^\infty f(v) dv = 1$; $\int_{-\infty}^\infty g(v_x) dv_x = 1$

Hastighetsfordeling: $F(\vec{v}) d^3v =$ sanns. for hastighet i volumelement $d^3v = dv_x dv_y dv_z$ omkring $\vec{v}$.

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

Med isotrop fordeling er $F(\vec{v}) = F(v)$; da er kulekoordin. hensiktsmessig:

$$d^3v = v^2 dv d\Omega = v^2 dv \sin\theta d\theta d\phi$$

Fartsfordelingen må tilsvare hastighetsfordelingen integrert over alle mulige retninger:

$$f(v) dv = \int_{\Omega} F(v) v^2 dv d\Omega = 4\pi F(v) v^2 dv$$

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

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

Utleddning av F , g og f :

Vi antar (i tillegg til isotropi, $F(\vec{v}) = F(v)$)

statistisk uavhengige hastighetskomponenter. Da er

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

[Som ved f.eks. terningkast; $P(\text{bare 6-ere}) = \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} \cdot \dots$]

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

Bare "gauss-funksjoner"

$$g(v_x) = a \cdot e^{-b v_x^2}$$

er brukbare. Da er $g(v_x)g(v_y)g(v_z) = a^3 e^{-b v^2} = F(v)$,
kun avhengig av $v = |\vec{v}|$, som forutsatt.

Fastlegger a og b med normering av $g(v_x)$,
samt at $\langle v_x^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3 = k_B T / m$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} a e^{-b v_x^2} dv_x = 1$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 a e^{-b v_x^2} dv_x = \frac{k_B T}{m}$$

Dvs, vi må løse noen gaussintegraler.

Gaussintegraler (Appendix B)

56

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

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

$$= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} dr r e^{-br^2}$$

$$= 2\pi \int_0^{\infty} \left(-\frac{1}{2b} e^{-br^2}\right) = \frac{\pi}{b}$$

$$x^2 + y^2 = r^2$$

$$dx dy = dA_{xy}$$

$$dA = r d\varphi \cdot dr$$

$$\Rightarrow I_0 = \sqrt{\frac{\pi}{b}}$$

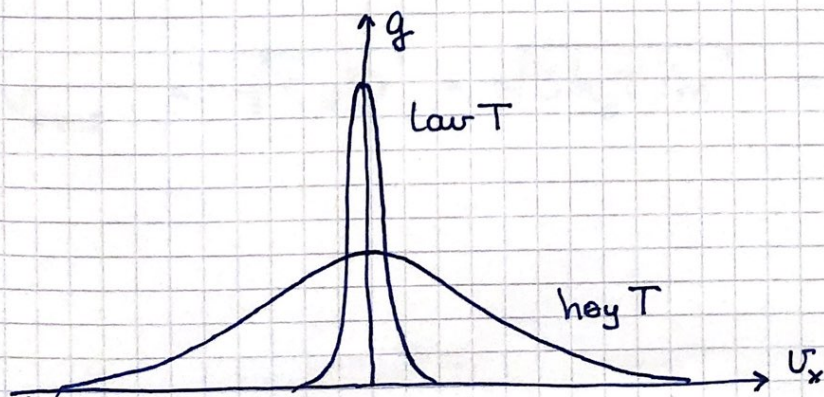
$$I_2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-bx^2} dx = -\frac{d}{db} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-bx^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2 b^{3/2}}$$

Dermed: $a \cdot \sqrt{\pi/b} = 1 \Rightarrow a = \sqrt{b/\pi}$

$$\sqrt{\frac{b}{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2 b^{3/2}} = \frac{k_B T}{m} \Rightarrow b = \frac{m}{2 k_B T} \Rightarrow a = \sqrt{\frac{m}{2 \pi k_B T}}$$

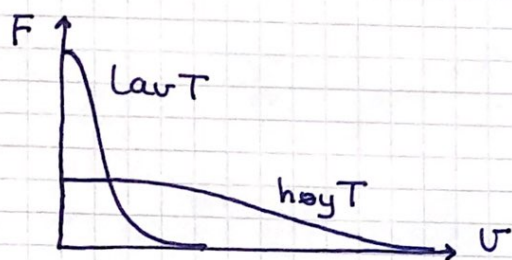
Komponentfordelingen:

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



Hastighetsfordelingen:

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



Fartsfordelingen:

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



Middelverdier

$$\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0$$

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

$$v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3 k_B T / m} \approx 1.73 \sqrt{k_B T / m}$$

Midlere fart ($v = |\vec{v}|$):

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

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

$$\Rightarrow \langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2} \frac{1}{2b^2} = \frac{2}{\sqrt{\pi b}} = \sqrt{\frac{8}{\pi} k_B T / m} \approx 1.60 \sqrt{k_B T / m}$$

Mest sannsynlige fart v_s når $f(v)$ er maksimal:

$$\frac{df}{dv} \sim \frac{d}{dv} \{ v^2 e^{-bv^2} \} = e^{-bv^2} \{ 2v - 2bv^3 \} = 0$$

$$\Rightarrow v_s = \sqrt{1/b} = \sqrt{2 k_B T / m} \approx 1.41 \sqrt{k_B T / m}$$

Lydfarten (fra bølgefysikken):

$$v_{\text{lyd}} = \sqrt{\gamma k_B T / m} ; \quad \gamma = C_p / C_v = 7/5 \text{ for luft } ^\circ/_{300K}$$

$$\Rightarrow v_{\text{lyd}} \approx 1.18 \sqrt{k_B T / m}$$

Som ventet er alle disse partikkelhastighetene

(v_{rms} , $\langle v \rangle$, v_s) av samme størrelsesorden

som lydhastigheten v_{lyd}

Statistisk mekanikk (bittelitt)

(59)

Forrige uke fant vi:

- $g(v_x) \sim \exp\{-E(v_x)/k_B T\}$; $E(v_x) = \frac{1}{2} m v_x^2$
- $\langle v_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}$, dvs $\langle E(v_x) \rangle = \frac{1}{2} k_B T$

Gjelder generelt:

- Sannsynligheten for at en partikkel er i en tilstand med energi E er proporsjonal med Boltzmann-faktoren $\exp(-E/k_B T)$
 - En frihetsgrad (uavhengig variabel) som inngår kvadratisk i energifunksjonen bidrar med $\frac{1}{2} k_B T$ til indre energi pr partikkel. Dette kalles ekvipartisjonsprinsippet. (EPP)
- (Bevis for EPP følger direkte av Boltzmann-faktoren, med samme metode som s. 55-56.)

Begrunnelse for Boltzmannfaktoren:

Vi betrakter en gitt partikkel i et isolert system med mange partikler og temperatur T . Anta at i to tilstander 1 og 2 for partikkelen har den energi E_1 og $E_2 > E_1$. De øvrige partiklene, dvs omgivelsene eller "reservoaret", har da energi U_1 og U_2 slik at

$$E_1 + U_1 = E_2 + U_2 \quad (\text{energibevarelse})$$

Reservoarets entropi forskjell:

(60)

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{1}{T} (\Delta U + p \Delta V)$$

Her kan $p \Delta V$ typisk neglisjeres:

$p \approx 1 \text{ atm}$ og $\Delta V \approx (1 \text{ \AA})^3 \Rightarrow p \Delta V \approx 10^5 \cdot 10^{-30} \text{ J} \approx 10^{-6} \text{ eV}$
mens $\Delta U \approx 1 \text{ eV}$ for energiidringer i et atom.

Dermed:

$$S_2 - S_1 \approx (U_2 - U_1)/T = (E_1 - E_2)/T$$

$$\Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \frac{e^{S_2/k_B}}{e^{S_1/k_B}} = \frac{e^{-E_2/k_B T}}{e^{-E_1/k_B T}}$$

Normering av sannsynlighet:

Med kontinuerlig energifunksjon $E(s)$:

$$dP(s) = C \cdot \exp\{-E(s)/k_B T\} \cdot ds$$

= sanns. for E mellom $E(s)$ og $E(s+ds)$

$$\int dP(s) = 1$$

Middelverdi av fysisk størrelse $A(s)$:

$$\langle A \rangle = \int A(s) dP(s) = \frac{\int A(s) dP(s)}{\int dP(s)}$$

$$= \frac{\int A(s) \exp\{-E(s)/k_B T\} ds}{\int \exp\{-E(s)/k_B T\} ds}$$

Med diskrete energinivåer E_n :

(61)

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-E_n/k_B T}$$

$$\sum_n P_n = 1 \Rightarrow \frac{1}{Z} \sum_n e^{-E_n/k_B T} = 1$$

$$\text{Partisjonsfunksjonen: } Z = \sum_n e^{-E_n/k_B T}$$

Varmekapasiteten for gasser og krystaller

Anta toatomig gass, f.eks N_2 , der eksperimenter gir

$$C_{V,m} \approx \frac{5}{2} R \quad (C_V \text{ pr mol})$$

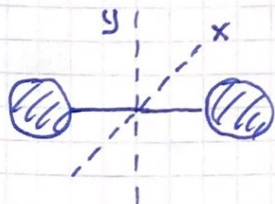
dvs $C_V/N = \frac{5}{2} k_B$ pr molekyl. Ifølge EPP burde molekylet dermed ha $f=5$ kvadratiske frihetsgrader. La oss telle opp.

Translasjon :

$$E_k^{\text{trans}} = \frac{1}{2} M v^2 = \frac{1}{2} M (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) ; M = 2m_N ,$$

dvs 3 kvadr. frihetsgrader knyttet til translasjon

Rotasjon :

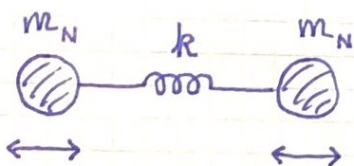


$$I_x = I_y = I ; I_z \approx 0$$

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

dvs 2 kvadr. frihetsgrader knyttet til rotasjon

Vibrasjon:



(62)

Harmonisk oscillator for små utsving fra likevekt, redusert masse μ (gitt ved $\mu^{-1} = m_N^{-1} + m_N^{-1}$), vinkelfrekvens $\omega = \sqrt{k/\mu}$, fjærkonstant k .

Avstanden mellom atomene svinger harmonisk omkring bindingslengden, $q(t) = q_0 \cos \omega t$.

$$E^{\text{vib}} = E_k^{\text{vib}} + E_p^{\text{vib}} = \frac{1}{2} \mu \dot{q}^2 + \frac{1}{2} \mu \omega^2 q^2,$$

dvs 2 kvadratiske frihetsgrader knyttet til vibrasjon.

EPP gir dermed indre energi $U = N \cdot 7 \cdot \frac{1}{2} k_B T$ og $C_V/N = \frac{7}{2} k_B$ pr molekyl, mens $(C_V/N)_{\text{exp}} = \frac{5}{2} k_B$.

Med kvantemekanikk skal vi vise at vibrasjonsfrihetsgradene ikke bidrar til U og C_V ved normale temperaturer.

Harmonisk oscillator har kvantisert energi,

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega ; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Midlere vibrasjonsenergi pr molekyl ved temp. T :

$$\langle E \rangle = \sum_n E_n P_n$$

med

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-E_n/k_B T}$$

$$Z = \sum_n e^{-E_n/k_B T}$$

(63)

$$\langle E \rangle = \langle (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega + \langle n \rangle \hbar \omega$$

$$\langle n \rangle = \sum_n n P_n = \frac{1}{Z} \sum_n n e^{-E_n/k_B T}; \quad Z = \sum_n e^{-E_n/k_B T}$$

Her inngår $\exp(-\frac{1}{2} \hbar \omega / k_B T)$ i alle ledd, i teller og nevner, og kan forkortes. Vi setter

$$\exp(-n \hbar \omega / k_B T) = x^n; \quad \text{dvs } x = e^{-\hbar \omega / k_B T}$$

$$\Rightarrow \tilde{Z} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n = 1 + x + x^2 + \dots = \frac{1}{1-x}; \quad \tilde{Z} = \sqrt{x} \cdot Z$$

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= (1-x) \sum_n n x^n = (1-x) x \frac{d}{dx} \sum_n x^n = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{1/x - 1} \\ &= [\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1]^{-1} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1}$$

$$\Rightarrow C_V^{vib} / N = \frac{d}{dT} \langle E \rangle = k_B \cdot \frac{(\hbar \omega / k_B T)^2 \cdot \exp(\hbar \omega / k_B T)}{[\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1]^2}$$

$$k_B T \gg \hbar \omega \Rightarrow C_V^{vib} / N \approx k_B; \quad \text{i tråd med EPP.}$$

$$k_B T \ll \hbar \omega \Rightarrow C_V^{vib} / N \approx k_B \cdot (\hbar \omega / k_B T)^2 \cdot \exp(-\hbar \omega / k_B T) \approx 0$$

For N_2 : $k \approx 2.3 \text{ kN/m}$, $\hbar \omega \approx 0.29 \text{ eV}$, dvs

$\hbar \omega \gg k_B T \approx 25 \text{ meV}$ ved romtemperatur, dvs

$$C_V^{vib} / N \approx 0, \quad \text{dvs } C_V / N = \frac{5}{2} k_B.$$

"Alle" molekylene har vibrasjonsenergi $\hbar \omega / 2$. En liten temp.økning endrer ikke på dette; dermed $C_V^{vib} = 0$.

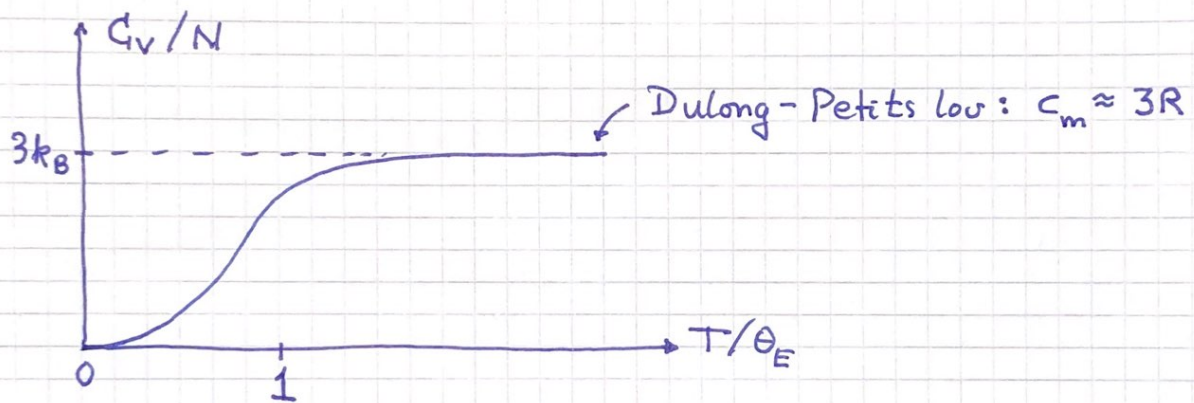
Einsteins modell for $C_V \approx C_P$ for krystaller: (64)

Hvert atom tilsvarer 3 (pga 3 romlige dimensjoner) uavhengige harmoniske oscillatorer, hver med kvantisert energi $E_n = n \cdot \hbar \omega$ ($n = 0, 1, 2, \dots$).

[Einstein kjente ikke til nullpunktsenergien $\hbar \omega / 2$ i 1906, men den påvirker ikke C_V .] Da må resultatet bli som på s.63, med en ekstra faktor 3:

$$C_V / N = 3k_B \cdot (\Theta_E / T)^2 \exp(\Theta_E / T) / [\exp(\Theta_E / T) - 1]^2$$

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



Verdien av Θ_E varierer med typen materiale.

5. Termodynamiske potensialer og relasjoner [LHL 17]

(65)

Potensialer, dvs tilstandsfunksjoner med dimensjon energi, så langt:

Indre energi U og entalpi $H = U + pV$.

Nyttige i ulike situasjoner; f.eks:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V ; \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

5.1 Helmholtz fri energi F [LHL 17.6]

Definisjon:

$$F = U - TS$$

Liten endring i F : $dF = dU - TdS - SdT$

Fra før, TDI: $TdS = dU + pdV$

$$\Rightarrow \boxed{dF = -pdV - SdT}$$

$\Rightarrow V$ og T er de naturlige variable for F ,
i den forstand at dersom V og T holdes
konstante i en prosess, dvs $dV = dT = 0$,
er $dF = 0$, dvs F er konstant.

Eks: Hvordan skal vi tolke dF i en isoterm prosess?

Løsn: Isoterm $\Rightarrow dT = 0 \Rightarrow dF = -pdV$

Etersom $+pdV$ er arbeid utført av
systemet på omgivelsene, blir dF arbeidet
utført på systemet.

Med F som funksjon av V og T :

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

Dessuten:

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

Dermed:

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

Og siden

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$$

blir

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

Eks: Vis at $Z = e^{-\beta F}$ i statistisk mekanikk; $\beta = \frac{1}{k_B T}$

Løsn: Vi viser dette ved å vise at det gir $U = \langle E \rangle$
f.eks. for et system med diskrete energinivåer E_n .

$$Z = e^{-\beta F} \Rightarrow \beta F = -\ln Z \Rightarrow F = -k_B T \ln Z$$

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

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

$$\begin{aligned} \Rightarrow U &= F + \beta \left(\frac{\partial F}{\partial \beta}\right)_V = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta \cdot F) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \sum_n e^{-\beta E_n} \right\} \\ &= \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} = \langle E \rangle \quad \text{OK!} \end{aligned}$$

Med $F = -k_B T \ln Z$ har vi også:

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

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

5.2 Gibbs fri energi G [LHL 17.6]

(67)

Definisjon: $G = U - TS + pV$

evt: $G = F + pV$ eller $G = H - TS$

Liten endring i G :

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

som med TDI, $TdS = dU + pdV$, blir

$$dG = -SdT + Vdp$$

$\Rightarrow$ T og p er de naturlige variable for G ;
dvs i prosesser med konstant T og p
er også G konstant.

Med $G = G(T, p)$:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$$

slik at

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

og videre

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

Terminologi:

I reversibel isotherm prosess fant vi (s. 65) $dF = -pdV$,
dvs $-dF = pdV$, dvs systemet "frigjør" energimengden
 $|dF|$, som konverteres til arbeid. Derav "fri energi".

Skal straks finne en lignende begrunnelse for G .

"Fri energi" er godt innarbeidet språkbruk. Men vi kunne
like gjerne snakke om Helmholtz funksjon F og Gibbs funksjon G .

Gibbs fri energi og termodynamisk likevekt:

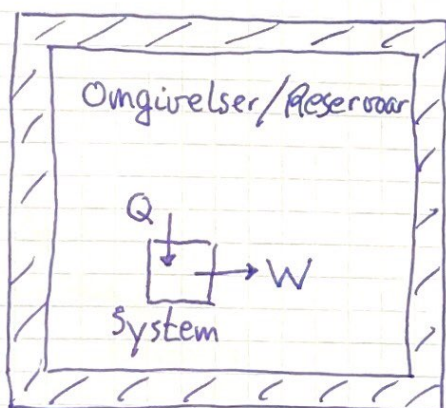
Fra før: $\Delta S \geq 0$ for et isolert system

Dus: Når det isolerte systemet har kommet i termodyn. likevekt, er S maksimal.

Hva med et system som ikke er isolert, men som kan utveksle varme og arbeid med omgivelser med konstant trykk og temperatur?

Skal vise at G er minimal når systemet har oppnådd likevekt med omgivelsene, med trykk p_0 og temperatur T_0 . Dus:

Systemet går i retning likevekt via spontane prosesser som minimerer G .



Isolert, lukket
totalsystem

Omgivelser i likevekt:

p_0, T_0, V_0, U_0, S_0
konstante

System:

p, T, V, U, S

$(p, T) \rightarrow (p_0, T_0)$

1. lov: $Q = \Delta U + W$; antar kun $p dV$ -arbeid, $W = p_0 \Delta V$

2. lov: $\Delta S + \Delta S_0 \geq 0$, dus $\Delta S \geq -\Delta S_0$

Omgivelser i likevekt: $Q = -T_0 \Delta S_0$

Gir $T_0 \Delta S \geq Q$

(69)

Dermed: $T_0 \Delta S \geq \Delta U + p_0 \Delta V$

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

Siden T_0 og p_0 er konstante, kan vi skrive

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

dvs

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

Eksempler:

Eks 1: Fotosyntese. Går den kjemiske reaksjonen



spontant ved normale betingelser?

Løsning 1: Normale betingelser er $p = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$
og $T = 25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$, som i f.eks. "SI
Chemical Data" av Aylward & Findlay, evt. chemed.com

	$\text{CO}_2 (\text{g})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$\text{O}_2 (\text{g})$
$\Delta_f G^\circ$	-394	-229	-821 (fruktose)	0
(kJ/mol)			-794 (glukose)	

Pr mol glukose:

$$\Delta G_{\text{rxn}} = [-794 + 6 \cdot (394 + 229)] \text{ kJ} = 2944 \text{ kJ}$$

Dvs, reaksjonen går ikke spontant; energi må tilføres, i form av fotoner i sollyset.

Eks 2: Grafitt og diamant

- Hva er mest stabilt ved normale betingelser?
- Hvor stort trykk gjør grafitt og diamant like stabile?

Løsn 2: • Tabellverdier gir $\Delta_f G^\circ = 0$ for grafitt og $\Delta_f G^\circ = 2.9 \text{ kJ/mol}$ for diamant. Dus, grafitt er "standard tilstand" for karbon, og mer stabilt enn diamant.

• Fra s. 67: $V = (\partial G / \partial p)_T \Rightarrow dG = V \cdot dp$

$$\Rightarrow G(p) = G(p_0) + V \cdot (p - p_0) \quad ; \quad p_0 = 1 \text{ atm} \quad ; \quad V \approx \text{konst.}$$

Vi trenger molare volum for grafitt og diamant.

Massetettheter: $\rho_g = 2.3 \text{ g/cm}^3$; $\rho_d = 3.5 \text{ g/cm}^3$

Molar masse: $m_g = m_d = m_c = 12 \text{ g/mol}$

$$\Rightarrow \text{Molare volum: } V_g = m_g / \rho_g = 5.2 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

$$V_d = m_d / \rho_d = 3.4 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

Like stabile når $G_g(p) = G_d(p)$:

$$p = p_0 + \{G_d(p_0) - G_g(p_0)\} / \{V_g - V_d\}$$

$$= p_0 + \{2.9 \text{ kJ/mol}\} / \{1.8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mol}\}$$

$$= p_0 + 1.6 \cdot 10^9 \frac{\text{J}}{\text{m}^3} = \frac{1.6 \cdot 10^4 \text{ atm}}{\underset{= \text{Pa}}{\text{Pa}}}$$

- Første ^(publisert!) syntetiske diamanter ble produsert av General Electric i desember 1954, med trykk opp mot 10^5 atm .

Aller første av ASEA i Stockholm i februar 1953, med trykk $8.4 \cdot 10^4 \text{ atm}$. (Publisert etter GE.)

- Diamanter er stabile (og varer evig): Høy energibarriere hindrer spontan omvandling til grafitt.

5.3 Maksimalt arbeid: Eksergi [LHL 17.7]

(71)

Hva er maksimalt nyttig arbeid, $W_{\max}$, et system kan utføre i omgivelser med gitt trykk p_0 og temperatur T_0 ?

NB: Her anses arbeidet $p_0 \Delta V$ ved (en eventuell) utvidelse mot det omgivende trykket p_0 ikke som "nyttig arbeid". Dvs:

$$Q = \Delta U + p_0 \Delta V + W_{\max} \quad (1.\text{lov for systemet})$$

$W_{\max}$ oppnås med reversibel prosess mot likevekt.
Da er

$$\Delta S_{\text{tot}} = 0, \text{ dvs } \underbrace{\Delta S}_{\text{systemet}} + \underbrace{\Delta S_0}_{\text{omgivelsene}} = 0$$

Som s. 68: $\Delta S_0 = -Q/T_0$, da omgivelsene er i likevekt

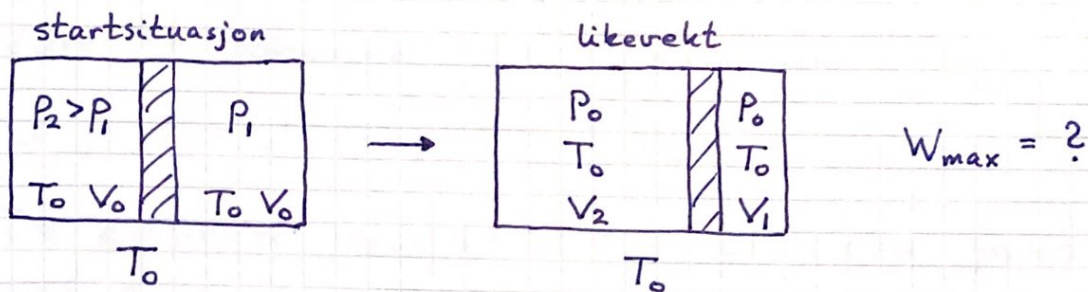
$$\Rightarrow \Delta S = -\Delta S_0 = Q/T_0 \Rightarrow Q = T_0 \Delta S$$

Dermed:

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

Med andre ord: $W_{\max} = G_{\text{start}} - G_{\text{slutt}}$

Eks: Reversibel ^{isoterm} trykkutjevning mellom to ideelle gasser (72)



Løsn: Systemet tilsvarende gass 1 og gass 2 samlet.

$$2V_0 = V_2 + V_1 \Rightarrow \Delta V = 0$$

$$U = U(T) \Rightarrow \Delta U = 0$$

$$\Rightarrow W_{\max} = -\Delta G = T_0 \Delta S = T_0 (\Delta S_2 + \Delta S_1)$$

Fra før: $dS = C_V dT/T + (\partial p / \partial T)_V dV = nR \frac{dV}{V} \quad (dT=0)$

$$\Rightarrow W_{\max} = T_0 R \left(n_2 \ln \frac{V_2}{V_0} + n_1 \ln \frac{V_1}{V_0} \right)$$

$$n_2 R T_0 = P_2 V_0 = P_0 V_2 ; \quad V_2 / V_0 = P_2 / P_0$$

$$n_1 R T_0 = P_1 V_0 = P_0 V_1 ; \quad V_1 / V_0 = P_1 / P_0$$

$$\Rightarrow (P_2 + P_1) V_0 = P_0 (V_2 + V_1) = 2 P_0 V_0 \Rightarrow P_0 = (P_2 + P_1) / 2$$

$$\Rightarrow W_{\max} = P_2 V_0 \ln \frac{2P_2}{P_2 + P_1} + P_1 V_0 \ln \frac{2P_1}{P_2 + P_1}$$

Gass 2 mottar varme $Q_2 = T_0 \Delta S_2$ fra omgivelsene og utfører positivt arbeid W_2 .

Gass 1 avgir varme $Q_1 = T_0 \Delta S_1$ til omgivelsene og utfører negativt arbeid W_1 .

Netto varme mottatt fra omgivelsene omsettes i nyttig arbeid,

$$W_{\max} = Q_2 + Q_1 = W_2 + W_1.$$

Legendretransformasjon og variabelskifte

Med $U(S, V)$ og $dU = TdS - pdV$ som utgangspunkt kan H , F og G begrunnes med et ønske om variabelskifte, som oppnås med en Legendretransformasjon. Generelt:

Har $f(x, y)$ med $df = udx + vdy$; $u = \frac{\partial f}{\partial x}$, $v = \frac{\partial f}{\partial y}$
 Ønsker $g(u, y)$, som oppnås med

$$g = f - u \cdot x$$

$\nwarrow$ ny funksjon $\uparrow$ oppr. funksjon $\nwarrow$ ny variabel $\swarrow$ oppr. variabel

Dermed:

$$dg = df - udx - xdu = vdy - xdu$$

dvs $g = g(u, y)$ med $x = -\partial g / \partial u$, $v = \partial g / \partial y$

Entalpi: Ønsker $H(S, p)$. Oppnås med $H = U - (-p) \cdot V$.

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

$$H = H(S, p) \text{ med } T = (\partial H / \partial S)_p, \quad V = (\partial H / \partial p)_S$$

Helmholtz: Ønsker $F(T, V)$. Oppnås med $F = U - T \cdot S$.

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

$$F = F(T, V) \text{ med } p = -(\partial F / \partial V)_T, \quad S = -(\partial F / \partial T)_V$$

Gibbs: Ønsker $G(p, T)$. Oppnås med $G = F - (-p) \cdot V$

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

$$G = G(p, T) \text{ med } V = (\partial G / \partial p)_T, \quad S = -(\partial G / \partial T)_p$$

5.5 Joule-Thomson - koeffisienten

(75)

Kap. 2.11: Fluid presses gjennom ekspansjonsventil:



Gir isentalpisk trykktall; trenger avkjøling. (kjøleskap!)

Fortegnet på $\mu_{JT} = (\partial T / \partial p)_H$ avgjør.

Med syklisk regel:

$$\underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H}_{\mu_{JT}} \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T}_{C_p} \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}_{1} = -1$$

dvs:

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

Et par generelle råd ved termodynamiske krumspring:

- (i) Få inn deriverte av potensialer, ikke deriverte med et potensial holdt konstant.
- (ii) Når V og T er variable, innfør F .
Når p og T er variable, innfør G .

Her:

Variable er p og $T \Rightarrow$ vi innfører $G = H - TS$,

dvs $H = G + TS$. Da er

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

$$\stackrel{(5.67)}{=} V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \stackrel{(5.8)}{=} V (1 - T \cdot \alpha_V)$$

Dermed:
$$\mu_{JT} = \frac{V \cdot (T \alpha_V - 1)}{C_p}$$



(76)

Ideell gass: $\alpha_V = \frac{1}{T} \Rightarrow \mu_{JT} = 0 \Rightarrow$ Verken avkjøling eller oppvarming.

van der Waals tilstandsligning

J. D. van der Waals, NP 1910

Justering av ideell gass tilstandsligning,

$$pV = nRT ; \text{ for } n=1 \text{ mol: } pV = RT,$$

for å ta hensyn til:

- (i) Molekylene er ikke punktpartikler. Hvis 1 mol med molekyler okkuperer et volum b , må V erstattes med $V - b =$ tilgjengelig volum for et gitt molekyl.

Dermed:

$$p = \frac{RT}{V-b}$$

- (ii) Svak tiltrekning mellom molekylene gir redusert trykk mot beholderens vegger (og dermed overalt i fluidet). Den tiltrekkende kraften øker typisk med avtagende avstand mellom molekylene, dvs med avtagende volum. Dessuten: N molekyler tiltrekkes av $N-1$ molekyler, slik at trykkreduksjonen blir proporsjonal med $1/V^2$.

Dermed:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

van der Waals tilstandsligning for 1 mol

(77)

μ_{JT} for van der Waals fluid:

Vi trenger $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p^{-1}$, der $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$ er enklest å regne ut, siden

$$T(V, p) = R^{-1} \left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b),$$

som gir

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p &= R^{-1} \left[p + \frac{a}{V^2} - \frac{2a}{V^3} \cdot (V - b) \right] \\ &= R^{-1} \left[\frac{RT}{V - b} - \frac{2a(V - b)}{V^3} \right] \end{aligned}$$

Dermed:

$$\begin{aligned} \mu_{JT} &= C_p^{-1} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right] \\ &= C_p^{-1} \left\{ \frac{RT}{\frac{RT}{V - b} - \frac{2a(V - b)}{V^3}} - V \right\} \end{aligned}$$

Ønsker her å skille parameterområder som gir hvor $\mu_{JT} > 0$ (avkjøling) og $\mu_{JT} < 0$ (oppvarming).

Det gjør inversjonskurven

$$p(T) \text{ som gir } \mu_{JT} = 0$$

Da er

$$\frac{RT}{V - b} - \frac{2a(V - b)}{V^3} = \frac{RT}{V}$$

$$\Rightarrow \frac{2a(V - b)}{V^3} = RT \left(\frac{1}{V - b} - \frac{1}{V} \right) = \frac{RTb}{V(V - b)}$$

$$\Rightarrow \frac{RTb}{2a} = \left(\frac{V - b}{V} \right)^2 = \left(1 - \frac{b}{V} \right)^2$$

$$\text{Med } T_0 = \frac{2a}{Rb} : \sqrt{T/T_0} = 1 - b/V \Rightarrow V = \frac{b}{1 - \sqrt{T/T_0}}$$

Setter inn $V = \frac{b}{1-\sqrt{T/T_0}}$ i $p(T, V)$:

(78)

$$p(T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \frac{RT/b}{[1-\sqrt{T/T_0}]^{-1}-1} - \frac{a}{b^2}[1-\sqrt{T/T_0}]^2$$

Her er: $RT/b = (a/b^2) \cdot 2T/T_0$

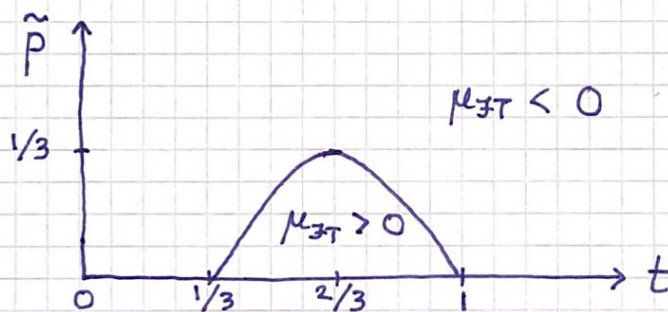
$$[1-\sqrt{T/T_0}]^{-1}-1 = \sqrt{T/T_0}/(1-\sqrt{T/T_0})$$

$$\Rightarrow p(T) = \frac{a}{b^2} \left\{ \frac{2T}{T_0} \cdot \frac{1-\sqrt{T/T_0}}{\sqrt{T/T_0}} - [1-2\sqrt{T/T_0} + T/T_0] \right\}$$

$$= \frac{a}{b^2} \left\{ -1 + 4\sqrt{\frac{T}{T_0}} - 3\frac{T}{T_0} \right\}$$

Med dimensjonsløse størrelser $\tilde{p} = b^2 p/a$ og $t = \sqrt{T/T_0}$:

$$\tilde{p}(t) = -3t^2 + 4t - 1$$



6.2 Magnetiske systemer

Magnetiske og magnetiserbare materialer er systemer med et stort antall magnetiske dipoler, dvs termodynamiske systemer. Dette er (som regel) faste stoffer med liten kompressibilitet slik at $p dV$ -arbeid er neglisjerbart. Men arbeid utføres, av eller på systemet, når magnetiske dipoler endrer retning i et ytre magnetfelt.

Fra elektromagnetismen:

$E_p = -\vec{m} \cdot \vec{B}_0 = -\vec{m} \cdot \mu_0 \vec{H} = \text{pot. energi til magnetisk dipol med (magn. dipol-) moment } \vec{m} \text{ i ytre magnetfelt } \vec{B}_0;$
 $\vec{H} = \vec{B}_0 / \mu_0 = \text{"H-feltet"} \text{ (også kalt magnetfeltet).}$

$\mu_0 = \text{vakuumpermeabiliteten}$

Enheter: $[m] = A \cdot m^2$; $[B_0] = T$; $[H] = A/m$

Systemets totale magn. moment: $\vec{M} (= \sum_i \vec{m}_i)$

Arbeid utført på omgivelsene (av et homogent system) når $\vec{M} \rightarrow \vec{M} + d\vec{M}$:

$$dW = -\mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M} = -\mu_0 H \cdot dM$$

($\vec{M} \parallel \vec{H}$ i et homogent system)

TDI (1.+2. lov) blir nå: $T dS = dU - \mu_0 H \cdot dM$

Dvs: $-\mu_0 H$ spiller samme rolle som p og M V

Og alle relasjoner utledet med $p dV$ -arbeid kan "oversettes" til et magnetisk system.

F.eks: Tilstandsligning $f(H, M, T) = 0$.

Mer i Øving 7.

7. Materielt åpne systemer [LHL 17.9]

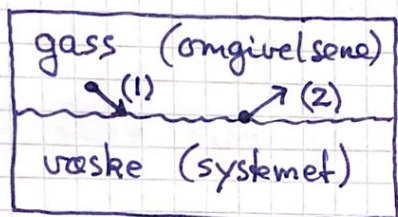
(80)

7.1 Kjemisk potensial

Til nå: Mekanisk / termisk kontakt gir utveksling av arbeid / varme mellom system og omgivelser.

Nå: Utveksling av partikler mellom system og omgivelser.

Eks 1: Gass-væske fasetilikevekt



(1) kondensasjon, $dN > 0$

(2) fordamping, $dN < 0$

Eks 2: Kjemisk reaksjon



Anta først kun en type partikler:

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

Dvs: Partikler inn i ($dN > 0$) eller ut av ($dN < 0$) systemet tilfører eller fjerner energi

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}$$

pr partikkel når S og V holdes konstant.

μ = det kjemiske potensial

Mer hensiktsmessig med p og T som variable

$\Rightarrow$ Vi bruker G i stedet for U :

$$G = U + pV - TS$$

$$\begin{aligned} dG &= dU + p dV - T dS + V dp - S dT \\ &= V dp - S dT + \mu dN \end{aligned}$$

Dvs:

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

Med flere typer partikler:

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i$$

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

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p,T, N_{j \neq i}} = \text{endring i } G \text{ pr tilført partikkel av type } i, \text{ med } p, T \text{ og alle } N_{j \neq i} \text{ holdt konstant}$$

Siden U , V og S er ekstensiv, er også

$G = U + pV - TS$ ekstensiv, dvs mengdeproporsjonal.

Med en type partikler ($c=1$) kan vi da skrive

$$G(p, T, N) = g(p, T) \cdot N$$

med $g(p, T) =$ Gibbs fri energi pr partikkel.

Dermed:

$$\mu = \frac{G}{N} = g(p, T)$$

dvs μ er intensiv.

7.2 Likevektsbetingelser

Et system er i likevekt når p , T og alle kjemiske potensialer μ_i er konstante over hele systemet.

I motsatt fall:

- Netto massestrøm fra høy mot lav p
- Netto varmestrøm fra høy mot lav T
- Omfordeling av partikler fra høy mot lav μ_i (inntil G er minimal)

Eks: Gass-væske likevekt for H_2O

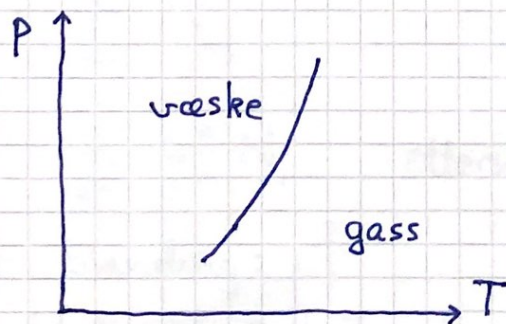
gass	
μ_g p T	
μ_v p T	
væske	

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

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

Likevekt (Koeksistens) når $\mu_g(p, T) = \mu_v(p, T)$.

Fastlegger damptrykk-kurven:



7.3 Ideelle blandinger

Antagelser:

1. Blandingsentropi som med ideelle gasser.
2. Ingen endring i størrelser som U og V ved blanding.

OK for ideelle gasser; brukbar tilnærming også for reelle blandinger.

Antagelsene 1 og 2 gir:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + k_B T \ln x_i$$

Her er

μ_i = kjemisk potensial for komponent i i blandingen

μ_i° = " " " " for komp. i i rent stoff

$x_i = N_i / N$ = molbrøk for komp. i ($= n_i / n$)

Bevis:

Før blanding av de c komponentene:

S_0 = entropi

$$G_0 = U + pV - TS_0$$

$$= \sum_{j=1}^c G_{0j}$$

$$= \sum_{j=1}^c \mu_j^\circ N_j \quad \text{ettersom} \quad \mu_j^\circ = \frac{G_{0j}}{N_j}$$

Etter blanding:

$$G = U + pV - TS \quad ; \quad S = S_0 + \Delta S_{\text{mix}}$$

$$= G_0 - T \Delta S_{\text{mix}}$$

Vi må bestemme blandingsentropien ΔS_{mix} .

Før blanding, felles p og T

V_1	V_2	...	V_c
N_1	N_2	...	N_c

$$\Delta S_{\text{mix}} = ?$$

Etter blanding

$$V = \sum_{i=1}^c V_i$$

$$N = \sum_{i=1}^c N_i$$

$$p V_i = N_i k_B T$$

$$p V = N k_B T$$

$$\Rightarrow p \sum_i V_i = \sum_i N_i k_B T$$

$$\Rightarrow p V = N k_B T$$

$$\Rightarrow \frac{V}{V_i} = \frac{N}{N_i}$$

Ideelle gasser (antatt),
dvs punktpartikler uten
innbyrdes vekselvirkning,
gir uendret temp. T , og
dermed også uendret p .

Fra før, med $dT = 0$:

$$dS_i = \left(\frac{\partial p_i}{\partial T} \right)_{V_i} dV_i$$

Partialtrykk etter blanding: $p_i = N_i k_B T / V$; $\sum_i p_i = p$
 ————— " ————— før ————— " ————— : $p_i = p = N_i k_B T / V_i$

Dermed:

$$\Delta S_i = \int dS_i = N_i k_B \int_{V_i}^V \frac{dV_i}{V_i} = N_i k_B \ln \frac{V}{V_i}$$

$$= N_i k_B \ln (N / N_i)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^c \Delta S_i = \sum_{i=1}^c N_i k_B \ln (N / N_i) = - \sum_{i=1}^c N_i k_B \ln x_i$$

Gibbs fri energi for blandingen er da:

$$G = G_0 - T \Delta S_{\text{mix}} = \sum_i N_i (\mu_i^\circ + k_B T \ln x_i)$$

Kjemisk potensial for en gitt komponent i blandingen: (85)

$$\begin{aligned}\mu_i &= \frac{\partial G}{\partial N_i} = \mu_i^\circ + k_B T \ln x_i + \sum_j N_j k_B T \cdot \frac{1}{x_j} \frac{\partial x_j}{\partial N_i} \\ &= \mu_i^\circ + k_B T \ln x_i\end{aligned}$$

ettersom

$$\sum_j \frac{N_j}{x_j} \frac{\partial x_j}{\partial N_i} = N \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_j x_j = 0 \quad (\text{fordi } \sum_j x_j = 1)$$

Med andre ord:

$$G_o = \mu^\circ \cdot N \quad \text{for en komponent}$$

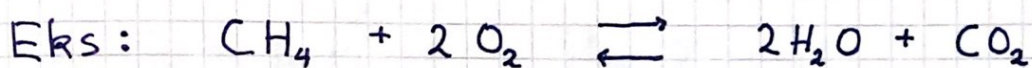
$$G = \sum_{j=1}^c \mu_j N_j \quad \text{for blanding av } c \text{ komponenter}$$

Viktige anvendelser:

- Kjemiske likevekter (kap. 7.4)
- Svake oppløsninger (kap. 8.6 - 8.8)

7.4 Kjemiske likevekter

Reaktanter $\rightleftharpoons$ Produkter



Termodynamisk likevekt, for gitt p og T , når G er minimal:

$$dG = \sum_j \mu_j dN_j = 0 \quad (dp=0, dT=0)$$

Eks: $-\mu(\text{CH}_4) - 2\mu(\text{O}_2) + 2\mu(\text{H}_2\text{O}) + \mu(\text{CO}_2) = 0$

Generell notasjon:

$\nu_j = \Delta N_j$ pr reaksjon = støkiometriske tall

$\nu_j > 0$ for produkter, $\nu_j < 0$ for reaktanter

X_j = molekyltype j

Reaksjonsligning: $\sum_j \nu_j X_j = 0$

Likevektskriterium: $\sum_j \nu_j \mu_j = 0$

La oss anta ideell blanding slik at

$$\mu_j = \mu_j^\circ + k_B T \ln x_j$$

med

$$x_j = N_j / N = \text{molbrøk } j$$

$$\mu_j^\circ = \text{kjemisk potensial for rent stoff } j$$

$$\mu_j = \text{kjem. pot. for stoff } j \text{ i blanding}$$

Får da:

(87)

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

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

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

$$\Rightarrow \prod_j x_j^{\nu_j} = K(T)$$

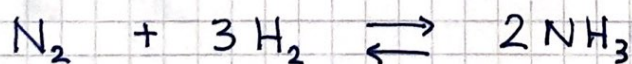
som er massevirkningsloven. (Guldberg og Waage, 1864).

Likevektskonstanten:

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

[I praksis brukes som regel konsentrasjoner, i enheten mol/L, i stedet for molbrøker.]

Eks: Haber - Bosch - prosessen



Hva er likevektskonstanten ved normale betingelser (298 K; 1 atm)?

Løsn:

Vi trenger μ° for N_2 , H_2 og NH_3 . Tabulert er gjerne H° og S° , standard dannelsesentalpi og standard entropi.

Kan da beregne $G^\circ = H^\circ - TS^\circ$ for de ulike rene stoffene. Hvis $G^\circ = \mu^\circ \cdot N_A$ er Gibbs fri energi pr mol, er $\mu^\circ/k_B = G^\circ/k_B \cdot N_A = G^\circ/R$, der $R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, den molare gasskonstanten.

Dermed er

$$K = \exp \left\{ - \frac{\sum_j \nu_j G_j^\circ}{RT} \right\}$$

	H° (kJ/mol)	S° (J/mol·K)	G° (kJ/mol)
H_2	0	130.68	-38.94
N_2	0	191.61	-57.10
NH_3	-45.90	192.77	-103.35

$$\Rightarrow \sum_j \nu_j G_j^\circ = \{ -103.35 \cdot 2 - 57.10 \cdot (-1) - 38.94 \cdot (-3) \} \text{ kJ/mol}$$

$$= -32.78 \text{ kJ/mol}$$

$$\Rightarrow K = \exp \left\{ \frac{32.78 \cdot 10^3}{8.314 \cdot 298} \right\} = \underline{\underline{5.9 \cdot 10^5}}$$

Dvs: $\frac{X_{\text{NH}_3}^2}{X_{\text{N}_2} \cdot X_{\text{H}_2}^3} = 5.9 \cdot 10^5$ ved 298 K

(x = molbrøker)

- Likvekten er sterkt forskjøvet mot høyre.
- K sier ingenting om reaksjonshastigheten.
- Økt temperatur (og trykk) vil forskyve likvekten mer mot venstre, men vil samtidig øke reaksjonshastigheten.

8. Faselikevekter

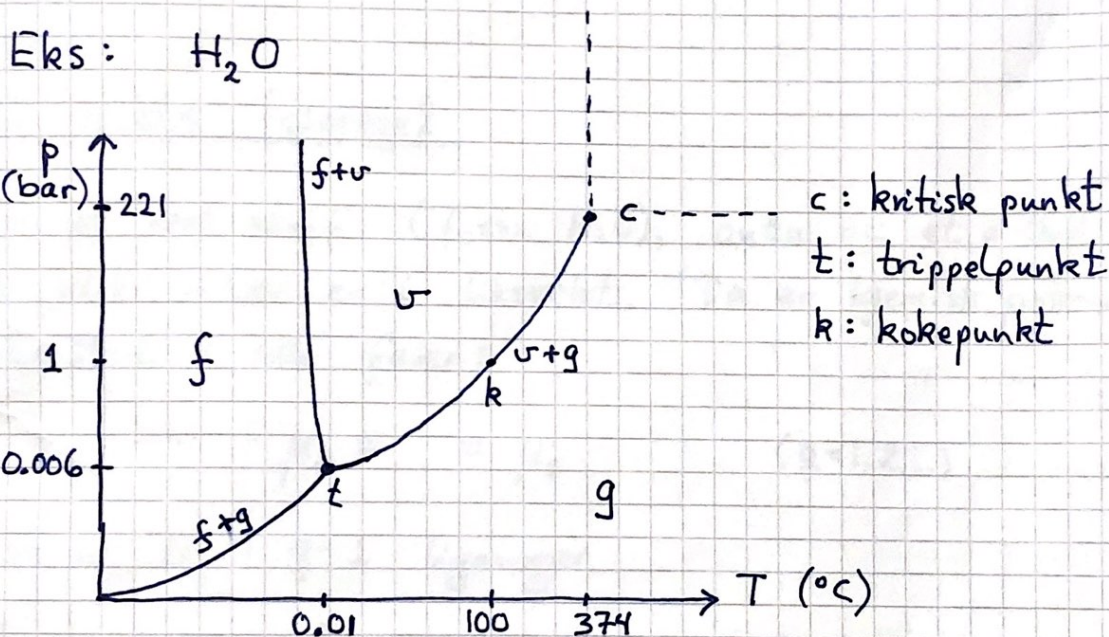
[LHL 17.10]

(89)

En fase er et homogent system (evt. del av et system).

Kan være en ren gass, væske eller fast stoff, eller en blanding av gasser eller væsker.

Et fasediagram gir en oversikt over hvilke faser vi har i likevekt, for oss som funksjon av p og T .



Koeksistenslinjer: To faser i likevekt

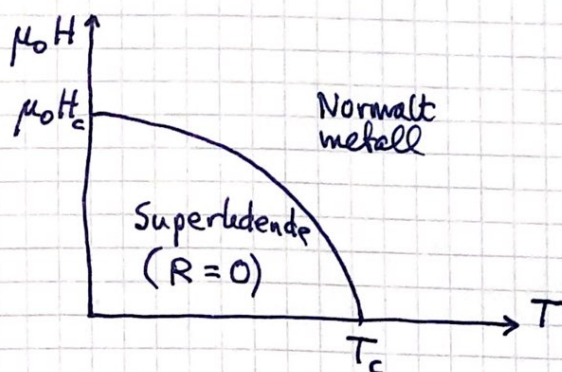
Trippelpunkt: Alle tre faser i likevekt

Kritisk punkt: Forskjellene mellom gass og væske opphører, f.eks. massetettheten. For $p > p_c$ og $T > T_c$ har vi et superkritisk fluid.

Kokepunkt: p_k = det omgivende trykket, typisk ca 1 bar.

Eks: Superledere (type I)

(90)



	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 faseregel

For et rent stoff (f.eks. H_2O), anta at et antall q ulike faser er i likevekt. Da er kjemisk potensial like stort i alle faser:

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_q \quad (q=1,2,\dots)$$

som er $N_L = q-1$ ligninger.

De termodynamiske variable er p og T ,
dvs $N_v = 2$ variable.

Antall ligninger må ikke være større enn antall variable,

$$N_L \leq N_v$$

$$\Rightarrow q-1 \leq 2$$

$$\Rightarrow q \leq 3$$

(Generaliseres til $q \leq c+2$ hvis vi har c komponenter.)

Antall termodyn. frihetsgrader : $f = N_v - N_L = 2 - (q-1) = \underline{3-q}$.

8.2, 8.3 Clapeyrons ligning

(91)

Langs koeksistenslinjene er

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

L = latent varme
 T = temperatur
 ΔV = volumendring

Gjelder for smelting, fordamping og sublimasjon.

Bervis:

- Likevekt mellom to faser 1 og 2 når $\mu_1 = \mu_2$ for gitt p og T
- For N molekyler i hver fase er $G_1 = G_2$ langs hele koeksistenslinjen, fordi $G = \mu \cdot N$.
- Dermed er $dG_1 = dG_2$ når vi går fra (p, T) til $(p+dp, T+dT)$ langs koeksistenslinjen
 $\Rightarrow V_1 dp - S_1 dT = V_2 dp - S_2 dT$
 $\Rightarrow dp/dT = (S_2 - S_1)/(V_2 - V_1)$
- Med $S_2 - S_1 = L/T$ og $V_2 - V_1 = \Delta V$ får vi

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

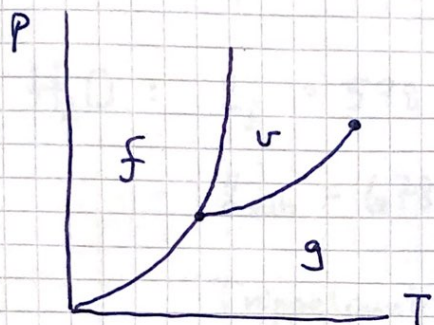
Fordampingskurven og sublimasjonskurven:

$$L > 0, \Delta V > 0 \Rightarrow \frac{dp}{dT} > 0$$

Smeltekurven:

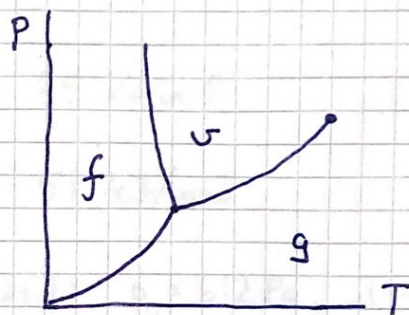
$L > 0$, ΔV liten, som regel er $\Delta V > 0$, men for smelting av is er $\Delta V < 0$

$$\Rightarrow \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{is} \rightarrow \text{vann}} < 0 \text{ og brått}$$



Normal smeltekurve

$$dp/dT > 0$$



H_2O

$$dp/dT < 0$$

Gode antagelser ved fordamping og sublimasjon:

- Konstant L . (Kan evt bruke kjent $L(T)$.)
- $\Delta V \approx V_g$ fordi $V_g \gg V_r, V_f$.
(Ikke brukbart nær kritisk punkt.)
- $V_g \approx nRT/p$; ideell gass

Med disse antagelsene:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L \cdot p}{nRT^2} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{L}{nR} \frac{dT}{T^2}$$

$$\Rightarrow \ln p = -\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{konst} ; \quad l = \frac{L}{n} = \text{molar latent varme}$$

Med (p_0, T_0) som en valgt (kjent) referanse:

$$p(T) = p_0 \exp\left\{\frac{l}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right\} \quad \text{Damptrykkkurven(e)}$$

$$\text{H}_2\text{O} : \quad l_f = 598 \text{ cal/g} = 45 \text{ kJ/mol}$$

$$l_{\text{sub}} = 678 \text{ cal/g} = 51 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Trippelpunktet (f.eks.): } p_0 = 612 \text{ Pa}, \quad T = 273.16 \text{ K}$$

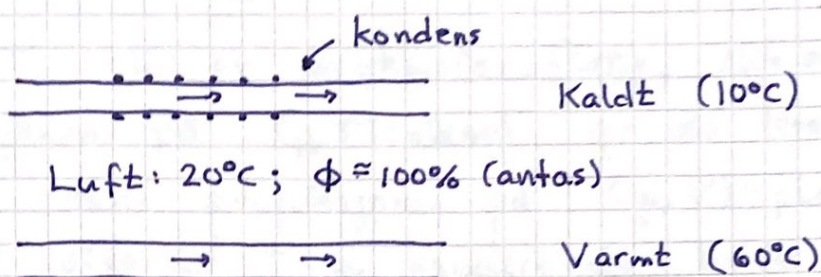
Relativ luftfuktighet:

$$\phi = \left[p_{\text{H}_2\text{O}} / p(T) \right] \cdot 100\%$$

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ = faktisk partialtrykk av H_2O i lufta

$p(T)$ = maksimalt damptrykk ved temp. T
= metningstrykket

Eks 1: Kondens på varmrør



$$p(60^\circ\text{C}) > p_{\text{H}_2\text{O}} \approx p(20^\circ\text{C}) > p(10^\circ\text{C})$$

Eks 2: Tørr vinterluft

Vinterluft, -10°C og $\phi_u \approx 100\%$, strømmer inn og varmes opp til 20°C . Hva blir ϕ_i ?

Løsn 2:

$$\phi_i = 100\% \cdot p(263\text{K}) / p(293\text{K})$$

$$p(263\text{K}) = 612\text{Pa} \cdot \exp\left\{\frac{l_{\text{sub}}}{R} \left(\frac{1}{273\text{K}} - \frac{1}{263\text{K}}\right)\right\}$$

$$p(293\text{K}) = 612\text{Pa} \cdot \exp\left\{\frac{l_f}{R} \left(\frac{1}{273\text{K}} - \frac{1}{293\text{K}}\right)\right\}$$

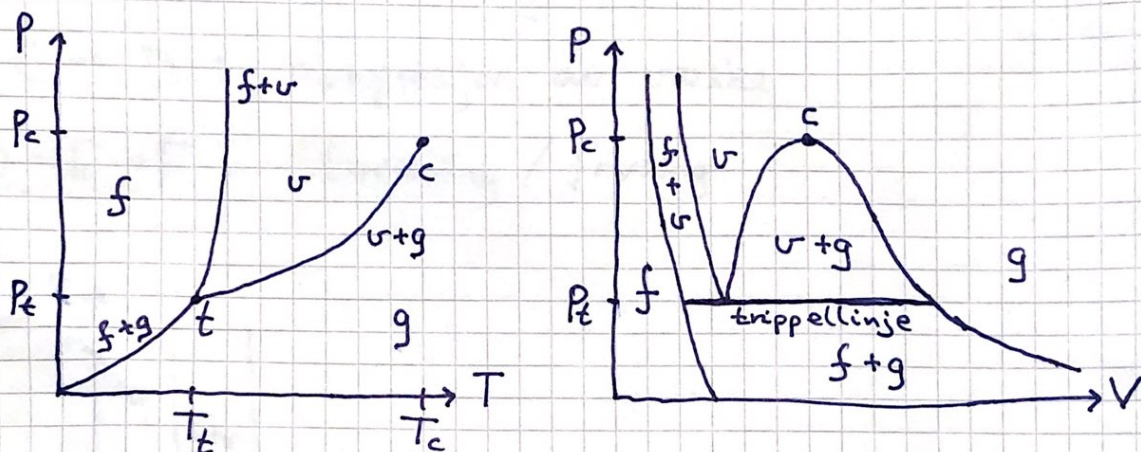
$$\Rightarrow \phi_i = 100\% \cdot \frac{269\text{Pa}}{2304\text{Pa}} \approx 11\%$$

$$(\phi_{\text{komfort}} \sim 50\%)$$

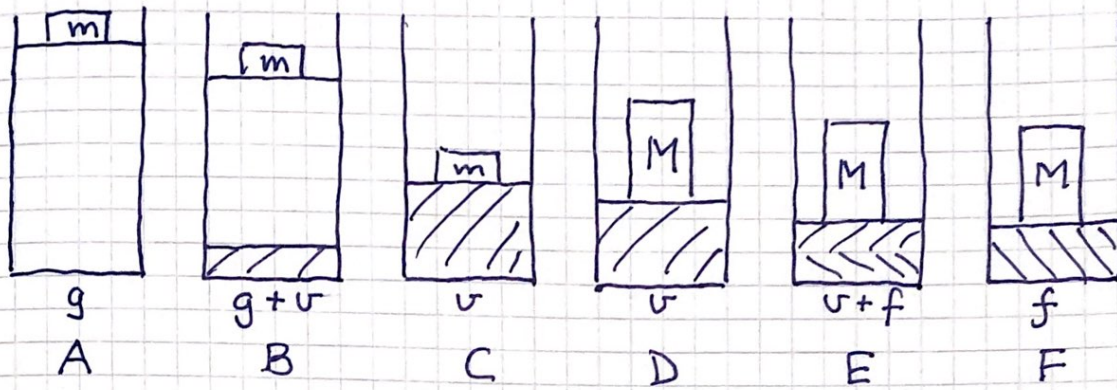
8.4, 8.5 Fasediagram i 3D. Kritisk punkt

95

$p(V, T)$ blir en koeksistensflate, slik at projeksjonen på (p, T) -planet gir oss koeksistenslinjene $p(T)$, mens projeksjonen på (p, V) -planet gir oss et alternativt og supplerende bilde av hvor vi har de ulike fasene, alene eller i koeksistens med en annen fase, evt. alle tre i trippelpunktet. Se fig. 8.4 i PCH eller wikipedia.



La oss følge en isoterm kompresjon, fra gass til fast stoff, for en temp. mellom T_t og T_c , slik at vi får med oss både kondensasjon til væske og størkning / frysing til fast stoff.

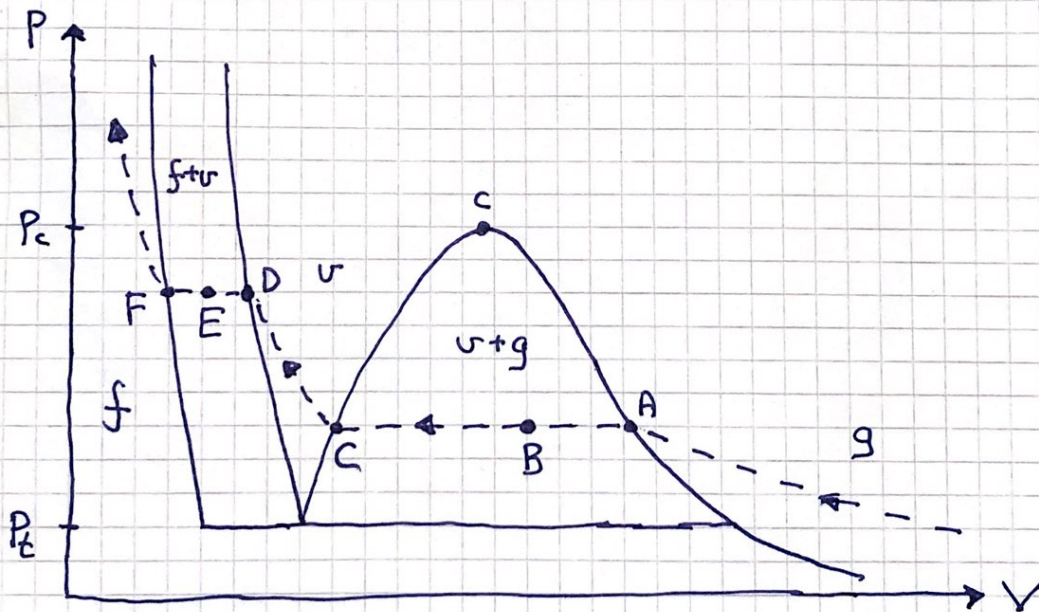


Fram til A: Kompresjon av gass

A $\rightarrow$ B $\rightarrow$ C: Kondensasjon

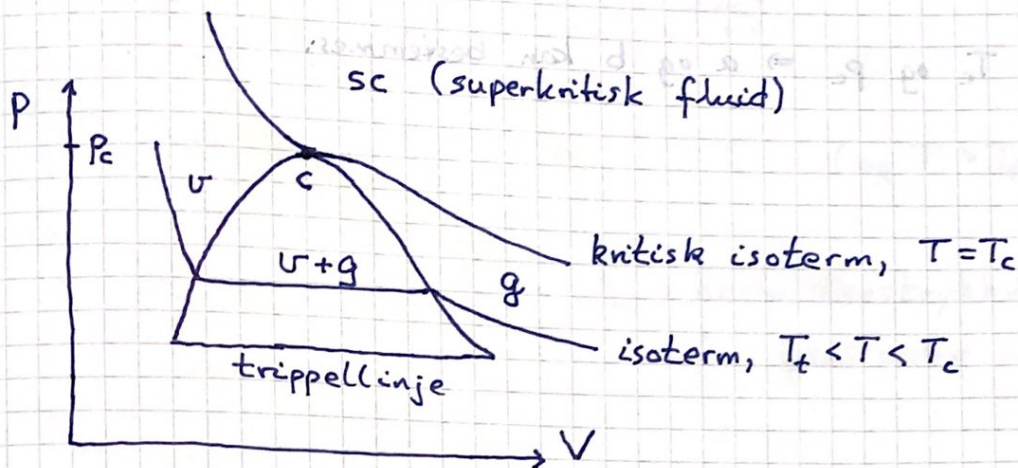
C $\rightarrow$ D: Kompresjon av væske

D $\rightarrow$ E $\rightarrow$ F: Størkning / frysing



Kritisk punkt:

(97)



Den kritiske isothermen har et sadelpunkt i kritisk punkt:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_c = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_c = 0$$

Med van der Waals tilstandsligning:

$$p(V, T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (\text{for 1 mol})$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0 \quad (2)$$

$$\text{Fra (1): } RT = \frac{2a(V-b)^2}{V^3}$$

$$\text{Innsatt i (2): } \frac{4a}{(V-b)V^3} = \frac{6a}{V^4} = \frac{2a}{(V-b)V^4} \cdot (2V-3(V-b)) = 0$$

$$\Rightarrow 3b - V = 0 \Rightarrow \underline{V_c = 3b}$$

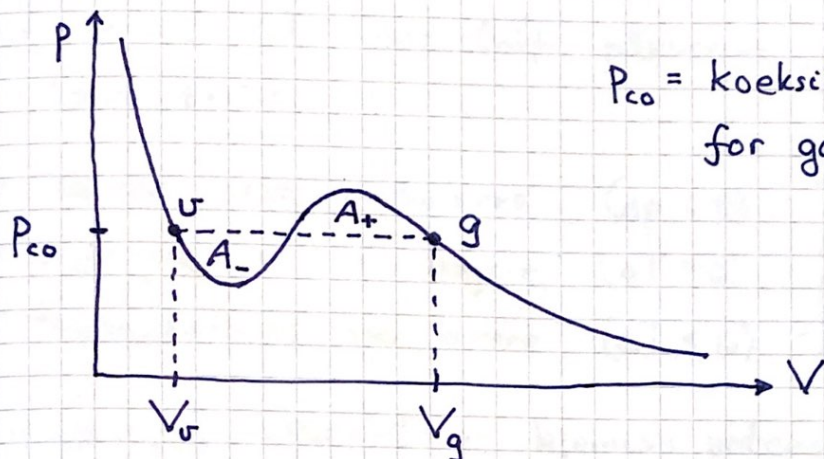
Som innsatt i uttrykket for RT gir:

$$RT = \frac{2a \cdot (2b)^2}{(3b)^3} = \frac{8a}{27b} \Rightarrow \underline{T_c = \frac{8a}{27Rb}}$$

Og til slutt: $P_c = \frac{4a}{27b^2} - \frac{a}{9b^2} = \frac{a}{27b^2}$

(98)

van der Waals isotherm for $T < T_c$ (og $T > T_c$):

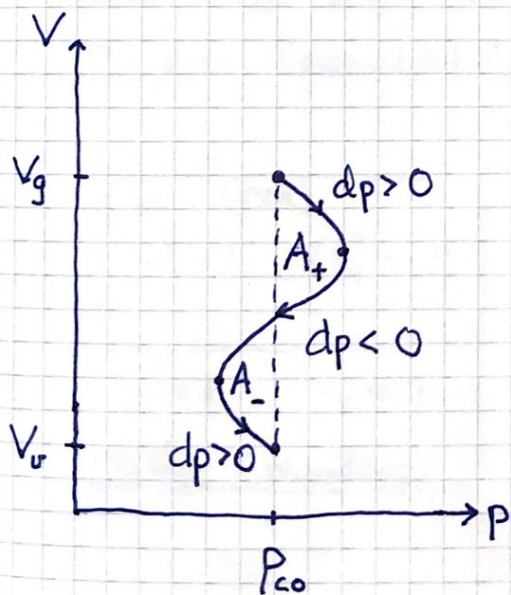


P_{co} = koeksistenstrykket
for gass-væske likevekten

Mellom v og g er isoterme i realiteten horisontal, siden faseovergangen foregår ved konstant trykk P_{co} .

Med likevekt mellom gass og væske har vi $G_v = G_g$ langs stiplede kurve fra g til v , inkludert tilstandene g og v :

$$G_v - G_g = \int_g^v dG = \int_g^v (-SdT + Vdp) \stackrel{dT=0}{=} \int_g^v V dp = 0$$



$$\int_g^v V dp = 0 \text{ dersom}$$

$$A_+ = A_-$$

(Maxwells konstruksjon)

8.6 - 8.8 Løst stoff og fase likevekter

(99)

I blanding av to stoff er løsemiddelet (solvent) det det er mest av og løst stoff (solute) det det er minst av.

Skal se at litt løst stoff påvirker fase likevekten for løsemiddelet:

- Damptrykket reduseres ($\Delta p < 0$)
 - Kokepunktet blir høyere ($\Delta T > 0$)
 - Frysepunktet blir lavere ($\Delta T < 0$)
- } Raoult's lover

Prinsipp: I likevekt er kjemisk potensial for et gitt stoff det samme overalt.

Antagelser:

- Mye mer løsemiddel enn løst stoff
 $\Rightarrow x_s \ll 1$; $x = 1 - x_s \approx 1$ (molbrøker)
- Ideell blanding: $\mu = \mu_0 + k_B T \ln x$ (se s. 83)
- Løst stoff som ikke er flyktig
 $\Rightarrow$ ren løsemiddelgass (når en av fasene er gass)

gass (ren)	
$x^g = 1$	$(x_s^g = 0)$
$x \approx 1$	$x_s \ll 1$
væske (blanding)	

Før tilsats:

$$\mu_0(p_0, T_0) = \mu_0^g(p_0, T_0)$$

Etter tilsats:

$$\mu(p, T, x) = \mu_0^g(p, T)$$

Væskefasen

Gassfasen

Med $x \gg x_s$ (dvs bare litt løst stoff) får vi små endringer Δp og/eller ΔT .

Væskefasen: $\mu(p, T, x) = \mu_0(p, T) + k_B T \ln x$

Her er

$$k_B T \ln x = k_B T \ln(1 - x_s) \approx -k_B T x_s \approx -k_B T_0 x_s$$

og

$$\mu_0(p, T) \approx \mu_0(p_0, T_0) + \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial p}\right)_0 \Delta p + \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial T}\right)_0 \Delta T$$

med

$$\frac{\partial \mu_0}{\partial p} = \frac{1}{N} \frac{\partial G_0}{\partial p} = \frac{V_v}{N} = v_v$$

$$\frac{\partial \mu_0}{\partial T} = \frac{1}{N} \frac{\partial G_0}{\partial T} = -\frac{S_v}{N} = -s_v$$

Gassfasen:

$$\mu'_0(p, T) = \mu'_0(p_0, T_0) + v_g \Delta p - s_g \Delta T$$

Dermed, da $\mu(p, T, x) = \mu'_0(p, T)$ i likevekt:

$$v_v \Delta p - s_v \Delta T - k_B T_0 x_s = v_g \Delta p - s_g \Delta T$$

Damptrykknedsettelse:

Anta $\Delta T = 0$ og $v_g - v_v \approx v_g = V_g/N = k_B T_0/p_0$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta p/p_0 = -x_s}$$

Kokepunktforhøyelse:

Anta $\Delta p = 0$. $s_g - s_v = \Delta S_f/N = L_f/T_0 N = n \cdot l_f/T_0 n N_A$

$$\Rightarrow (s_g - s_v) \Delta T = (\Delta T/T_0) \cdot l_f/N_A = k_B T_0 x_s$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{R T_0}{l_f} \cdot x_s}$$

Frysepunktnedsettelse: (Evt smeltepunktnedsettelse)

(101)

La oss anta at det tilsatte stoffet ikke er løselig i den faste fasen, dvs $x_s' = 0$. Da blir

$$s' - s = s_f - s_u = -L_{sm} / T_0 N = -l_{sm} / T_0 N_A$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta T_{sm} / T_0 = -RT_0 x_s / l_{sm}}$$

Eksempler:

- Hvor mye salt (NaCl, 58.44 g/mol) trengs pr liter vann (18 g/mol) for å senke frysepunktet til -5°C ? Smeltevarmen for is er 334 J/g.

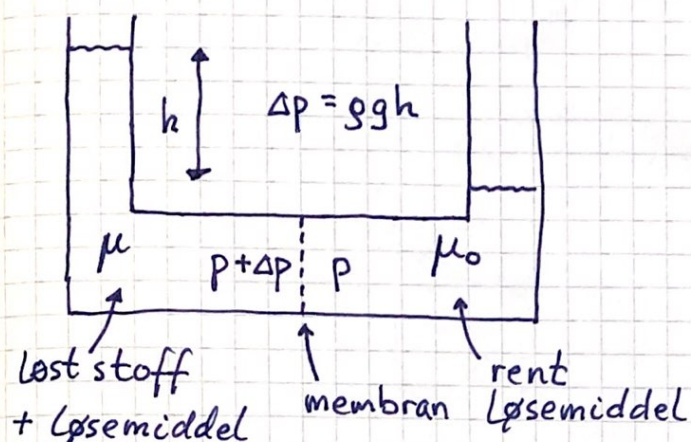
Løsning: $x_s = |\Delta T_{sm}| \cdot l_{sm} / RT_0^2$ = nødvendig molbrøk for tilsatt stoff = $5\text{K} \cdot (334 \text{ J/g} \cdot 18 \text{ g/mol}) / (8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (273\text{K})^2)$
 $\Rightarrow x_s = 0.0485$. Pr liter har vi $(1000\text{g} / 18\text{g/mol}) = 55.56 \text{ mol}$ med H_2O -molekyler $\Rightarrow$ Vi trenger $0.0485 \cdot 55.56 \text{ mol} = 2.694 \text{ mol}$ med ioner. Vi får 2 mol ioner med 58.44 g NaCl, dvs 1 mol pr 29.22 g tilsatt, slik at $2.694 \cdot 29.22 \text{ g} \approx 79 \text{ g}$ NaCl trengs pr liter vann.

- Hvis lufttrykket i hytta på fjellet er 0.9 atm, hvor mye salt må tilsettes vannet for at eggene skal kokes ved 100°C ?

Løsning: $x_s = |\Delta p| / p_0 = 0.1$ vil redusere damptrykket og kompensere for at det omgivende trykket er 10% lavere enn normalt (1 atm).

Dermed ca 160 g pr L, i lys av forrige eksempel.

8.11 Osmose



Semipermeabel membran, slipper løsemiddelet gjennom, men ikke det løste stoffet, som har molbrøk x .

Likevekt for løsemiddelet: $\mu(p+\Delta p, T, x) = \mu_0(p, T)$

$$\begin{aligned}\mu(p+\Delta p, T, x) &= \mu_0(p+\Delta p, T) + k_B T \ln(1-x) \\ &= \mu_0(p, T) + \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial p}\right)_T}_{= \frac{V}{N} = v} \Delta p - k_B T x\end{aligned}$$

(volum pr partikkel)

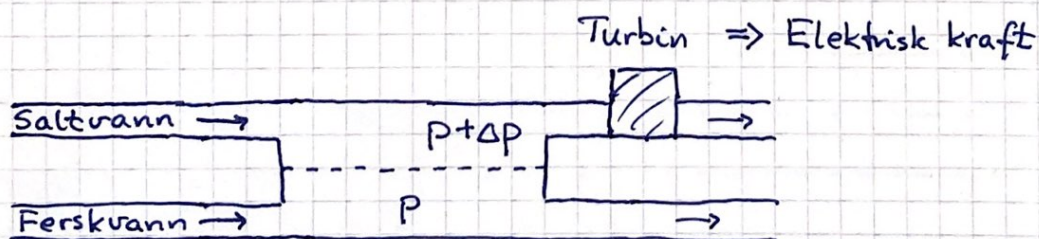
Dermed:

$$\Delta p = \frac{k_B T x}{v} = \frac{k_B T \cdot N_x / N}{V / N} = \frac{k_B T \cdot N_x}{V} = \frac{RT \cdot n}{V}$$

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

= Osmotisk trykk med n mol løst stoff (van't Hoffs lov).

Eks: SaltPower (Sønderborg, DK)



Med $n/V = 1.2 \text{ mol/L}$ (sjøvann) og $T=300 \text{ K}$ er $\Delta p \approx 28 \text{ atm}$

Varmetransport

Mekanismer for varmeoverføring:

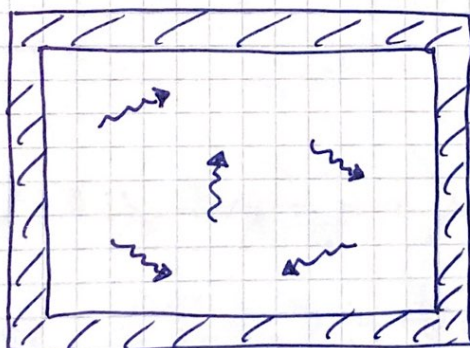
- Stråling
- Varmeledning
- Konveksjon

Alle skyldes temperaturforskjeller.

6.1, 9.9 Stråling [LHL 18.4; YF 17.7]

Akselererte ladninger emitterer elektromagnetiske (EM) bølger, ifølge Maxwells ligninger (se TFY 4240).

Et hulrom, i termisk likevekt med beholderveggene, fylles derfor med EM energi, i form av fotoner:



$$u(T) = U/V$$

= strålingsenergi
pr volumenhet

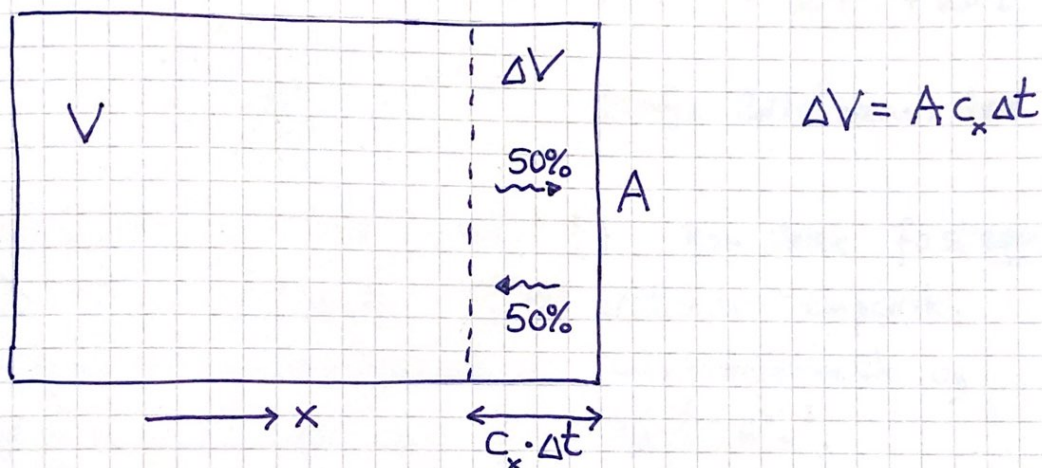
Fotonene kolliderer med veggene og utøver et strålingstrykk p .

Termodynamikk:

Anta at vi befinner oss på slutten av 1800-tallet, uten kjennskap til Plancks kvantehypotese, fotoner etc.

Men, fra Maxwells ligninger for klassisk elektrodynamikk er det kjent at EM stråling bærer med seg en impuls $\vec{P}$ pr volumenhet, og at energien pr volumenhet er $u = \vec{P} \cdot \vec{c} = P \cdot c$ (da $\vec{P} \parallel \vec{c}$).

Med samme argumentasjon som for en gass med massive partikler kan vi finne et uttrykk for strålingstrykket p mot hulrommets vegger:



$$p = \left\langle \frac{\Delta P_x}{A \cdot \Delta t} \right\rangle = \left\langle \frac{\frac{1}{2} \cdot 2 P_x \cdot \Delta V}{A \Delta t} \right\rangle = \langle P_x c_x \rangle$$

Pga isotropi er $\langle P_x c_x \rangle = \frac{1}{3} \langle P \cdot c \rangle$,

og siden $u = \langle P \cdot c \rangle$:

$$p = \frac{1}{3} u$$

[Med kjennskap til masseløse fotoner, samt Einsteins spesielle rel. teori: $E = \sqrt{(mc^2)^2 + (Pc)^2} \stackrel{m=0}{=} P \cdot c$
Gir samme resultat, $p = u/3$.]

Stefan-Boltzmanns lov følger nå av PCH4.18:

(105)

Herer: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \{ u(T) \cdot V \} = u(T)$

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

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

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

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

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

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

$$\Rightarrow \boxed{u(T) = \alpha T^4}$$

Stefan-Boltzmanns lov

Konstanten α (en "detalj"!) kan ikke fastlegges med termodynamikk. (Må bestemmes empirisk, eller med kvantemekanikk.) Kvantemekanikk og statistisk mekanikk gir $\alpha = \pi^2 k_B^4 / 15 \hbar^3 c^3$.

Fra før har vi Maxwell-relasjonen

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

som her gir

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{3} u \right) = \frac{4}{3} \alpha T^3$$

Entropien er ekstensiv (mengdeproporsjonal), dvs proporsjonal med volumet V

$$\Rightarrow S(V, T) = \frac{4}{3} \alpha V T^3$$

$$\Rightarrow VT^3 = \text{konstant for en isentropisk prosess}$$

Gibbs fri energi for hulromsstrålingen blir:

$$G = U + pV - TS$$

$$= \alpha T^4 \cdot V + \frac{1}{3} \alpha T^4 \cdot V - T \cdot \frac{4}{3} \alpha VT^3 = 0$$

Helmholtz fri energi:

$$F = U - TS = -\frac{1}{3} \alpha T^4 V$$

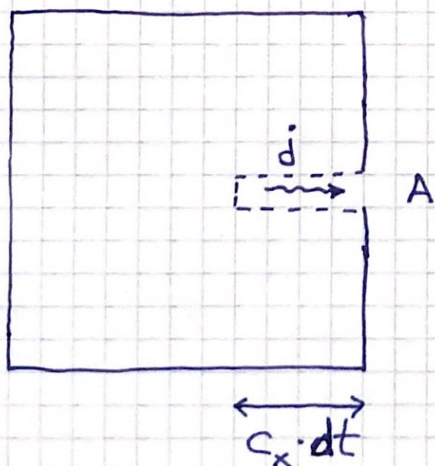
Alle disse gir kjemisk potensial $\mu = 0$:

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

$$\mu = (\partial F / \partial N)_{T,V} = 0$$

$$\mu = (\partial U / \partial N)_{S,V} = (\partial U / \partial N)_{T,V} = 0$$

Stråling ut av hulrommet:



j = emittert intensitet
= emittert energi pr
flate - og tidsenhet

$$\begin{aligned} \Rightarrow \underline{j} &= \left\langle \frac{1}{2} \frac{dU}{A \cdot dt} \right\rangle \\ &= \left\langle \frac{1}{2} \frac{u \cdot dV}{A \cdot dt} \right\rangle \\ &= \left\langle \frac{1}{2} \frac{u \cdot A \cdot c_x \cdot dt}{A \cdot dt} \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} u \cdot \underbrace{\langle c_x \rangle}_{=\frac{1}{2}c} = \underline{\underline{\frac{c}{4} \cdot u}} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow j(T) = \sigma \cdot T^4$$

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

Plancks strålingslov:

Frekvensfordelingen: $j(T) = \int_0^{\infty} d\nu \frac{dj}{d\nu}$

$$\frac{dj}{d\nu} = \frac{2\pi h \nu^3 / c^2}{\exp(\beta h \nu) - 1}$$

Bølglengdefordelingen: $j(T) = \int_0^{\infty} d\lambda \frac{dj}{d\lambda}$

$$\frac{dj}{d\lambda} = \frac{2\pi h c^2 / \lambda^5}{\exp(\beta h c / \lambda) - 1} \quad [c = \lambda \cdot \nu]$$

Wiens forskyvningslov:

$\frac{dj}{d\lambda}$ er maksimal for $\lambda \cdot T = 2.898 \text{ mm} \cdot \text{K}$

Svart legeme:

Resultatet $j = \sigma T^4$ gjelder for et legeme som absorberer all innkommende stråling, for alle bølgelengder.

Dvs, absorpsjonseunen er $a(\lambda) = 1$. Når legemet er i termisk likevekt, må like mye strålingsenergi emitteres som absorberes. Dvs, emisjonseunen er $e(\lambda) = 1$.

Eks: Asfalt $e = 0.97$

Aluminiumfolie $e = 0.04$

Eksempler:

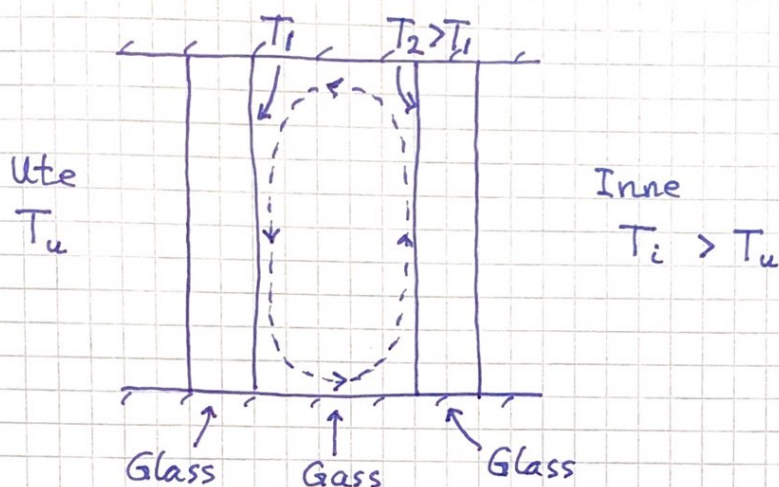
- Ved hvilken bølgelengde stråler sola mest? ($T = 6000 \text{ K}$)
Svar: Max j for $\lambda \approx 3 \text{ mm} \cdot \text{K} / 6000 \text{ K} = 500 \text{ nm}$ (grønt)
- Hva er netto strålingsintensitet mellom to (svarte) parallelle plater med (faste) temperaturer $T_1 = 290 \text{ K}$ og $T_2 = 292 \text{ K}$?
Svar: $j = \sigma (T_2^4 - T_1^4) = 11.2 \text{ W/m}^2$
Merk at hvis $T_1 \approx T_2$ (som her), har vi med god tilnærming
 $j = \sigma (T_2^2 + T_1^2)(T_2 + T_1)(T_2 - T_1) \approx \sigma \cdot 2 \langle T \rangle^2 \cdot \langle T \rangle \cdot \Delta T$
som med $\langle T \rangle = 291 \text{ K}$ og $\Delta T = 2 \text{ K}$ også gir $j = 11.2 \text{ W/m}^2$
- Hvorfor fryser det av og til på bakken selv om lufttemperaturen er over 0°C hele natta?
Svar: En skyfri nattehimmel stråler med en effektiv temperatur på ca 250 K . Kan gi stort nok varmetap fra f.eks. veibanen til at det fryser på, selv om lufta har $T > 0^\circ \text{C}$.

Konveksjon

(109)

Varmeoverføring pga strømming.

Eks: Dobbeltrindu



Gass med høy temp. T_2 (lav tetthet) stiger opp ved innerglasset, gass med lavere temp. T_1 (høyere tetthet) faller ned ved ytterglasset.

Nettoeffekten er varmeoverføring som grovt sett er prop. med temp. forskjellen $\Delta T = T_2 - T_1$.

Eks: Vind ("Wind chill factor")

Mye større varmeoverføring fra f.eks. huden til omgivelsene når lufta nær kroppen hele tiden byttes ut med kaldere luft.

Empiriske varmeovergangstall α : $j = \alpha \cdot \Delta T$

Omtrentlige / typiske / gjennomsnittlige tallverdier er

utendørs : $\alpha_u \approx 25 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$

inne : $\alpha_i \approx 6 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$

10.3, 10.4 Varmedledning [LHL 18.1, 18.5; YF 17.7]

(110)

Empirisk er:

$$\vec{j} = -\kappa \nabla T$$

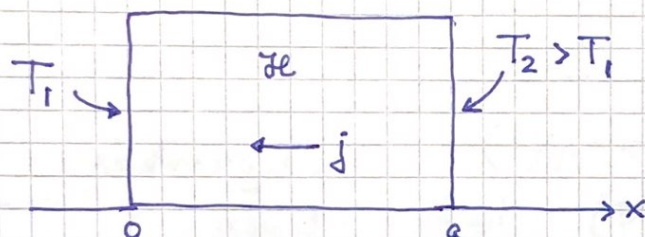
Fouriers lov

Her er:

$\vec{j}$ = overført varme pr flate- og tidsenhet (W/m^2)

κ = varmedledningsevnen til materialet som varmen transporteres gjennom ($\text{W/K}\cdot\text{m}$)

Stasjonær varmedledning i 1D:



Ved stasjonære forhold er j uavhengig av x , slik at ∇T er konstant, dvs

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T_2 - T_1}{a} \Rightarrow T(x) = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{a} \cdot x$$

som gir

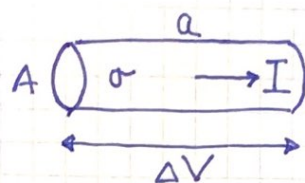
$$j = -\kappa \frac{dT}{dx} = -\frac{\kappa}{a} (T_2 - T_1)$$

Noen tallverdier; med κ i $\text{W/K}\cdot\text{m}$

	Luft	Mineralull	Vann	Is	Glass	Tre	Stål
κ	0.026	0.035	0.61	2.2	0.7-1.1	0.1-0.2	43

Ohms lov $\vec{j} = \sigma \vec{E} = -\sigma \nabla V$ for elektrisk strømtetthet $\vec{j}$ er på samme form som Fouriers lov, så alt vi kan om Ohms lov kan utnyttes nå.

Elektrisk motstand :



III

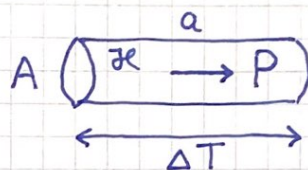
σ = elektrisk ledningsevne ($1/\sigma$ = resistivitet)

$j = I/A$ = strømtetthet ($I = dQ/dt$; Q = ladning)

$j = \sigma E$, $\Delta V = E \cdot a \Rightarrow j = \sigma \Delta V / a$

$\Rightarrow \Delta V = R \cdot I$ med $R = a / \sigma A$ ($\Omega = V/A$)

Varmemotstand :



κ = varmeledningsevne ($1/\kappa$ = varmeresistivitet)

$j = P/A$ = varmestømtetthet ($P = dQ/dt$; Q = varme)

$j = \kappa \Delta T / a$

$\Rightarrow \Delta T = R_Q \cdot P$ med varmemotstand $R_Q = \frac{a}{\kappa A}$ (K/W)

Kjente regler for serie- og parallellkobling av elektriske motstander må også gjelde for varmemotstander:

Serie : $R_Q = R_Q^{(1)} + R_Q^{(2)} + \dots$

Parallell : $\frac{1}{R_Q} = \frac{1}{R_Q^{(1)}} + \frac{1}{R_Q^{(2)}} + \dots$

Eks: Hva er varmetapet gjennom en yttervegg som måler $2.40 \text{ m} \times 5.00 \text{ m}$ og som har 20 cm mineralull mellom 3 cm gran på hver side? Gran og mineralull har varmeledningsevne hhv 0.14 og $0.035 \text{ W/m}\cdot\text{K}$.
Hva er temperaturen på hver side av isolasjonslaget?
Anta 22°C inne og -8°C ute.

Løsn: Dette er en seriekobling av 3 varmemotstander,
 $R_Q^{(1)} = R_Q^{(3)} = \frac{0.03 \text{ m}}{(0.14 \text{ W/m}\cdot\text{K}) \cdot 12.0 \text{ m}^2} = 0.0179 \text{ K/W}$ og

$$R_Q^{(2)} = \frac{0.20 \text{ m}}{(0.035 \text{ W/m}\cdot\text{K}) \cdot 12.0 \text{ m}^2} = 0.4762 \text{ K/W}$$

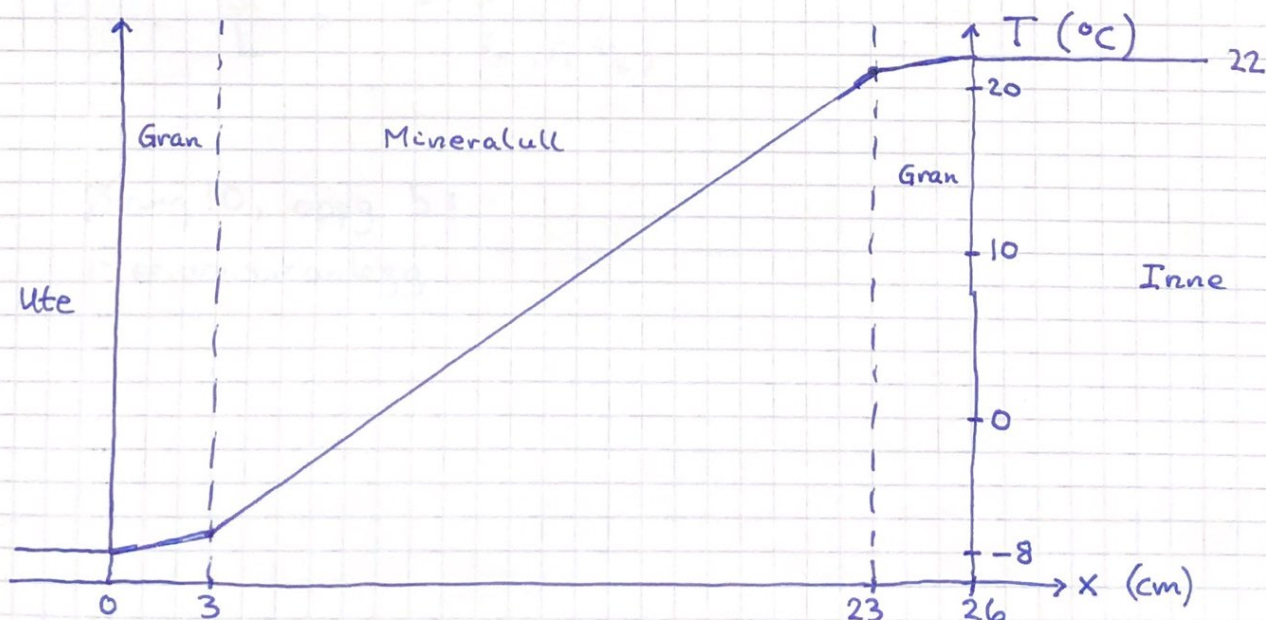
$$\Rightarrow R_Q = (2 \cdot 0.0179 + 0.4762) \text{ K/W} = 0.512 \text{ K/W}$$

$$\Rightarrow \text{Varmetap (effekt tap)} : P = \frac{\Delta T}{R_Q} = \frac{30 \text{ K}}{0.512 \text{ K/W}} = \underline{58.6 \text{ W}}$$

Temp.ending gjennom isolasjonslaget:

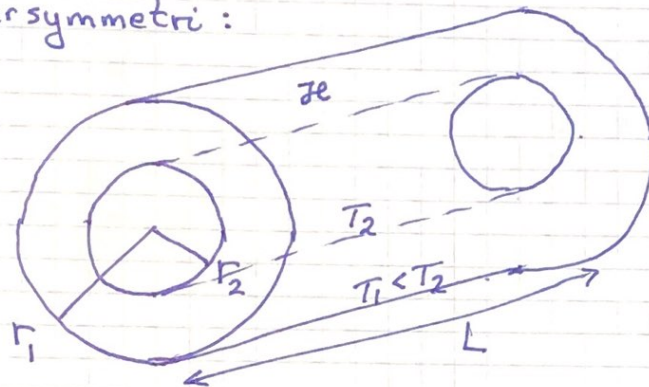
$$\Delta T_m = P \cdot R_Q^{(2)} = 58.6 \text{ W} \cdot 0.4762 \frac{\text{K}}{\text{W}} = 27.9 \text{ K} \approx 28 \text{ K}$$

$\Rightarrow$ Hhv 21°C og -7°C på indre og ytre overflate.



Stasjonær varmeledning med sylinder- og kulesymmetri: (1/3)

Sylindersymmetri:



$$T(r_1) = T_1$$

$$T(r_2) = T_2$$

$$\nabla T = \hat{r} \frac{dT}{dr}$$

$$\vec{j} = \hat{r} j(r)$$

Like stor varme pr tidsenhet $\dot{Q} = dQ/dt$ passerer gjennom enhver sylinderflate med radius r mellom r_2 og r_1 , lengde L og areal $A(r) = 2\pi r \cdot L$:

$$j(r) = \dot{Q}/A(r) = \dot{Q}/2\pi r L \quad \text{og} \quad j(r) = -k \frac{dT}{dr}$$

$$\Rightarrow \frac{\dot{Q}}{L} \int_{r_2}^{r_1} \frac{dr}{r} = -2\pi k \int_{T_2}^{T_1} dT$$

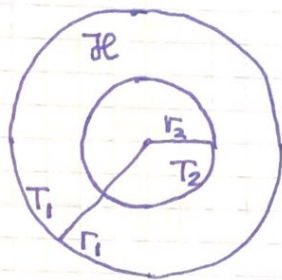
$\Rightarrow$ Varmeeffekt pr lengdeenhet, radielt utover:

$$\frac{\dot{Q}}{L} = \frac{2\pi k (T_2 - T_1)}{\ln(r_1/r_2)}$$

Øving 10, oppg 5:

Fjernvarmeanlegg

Kulesymmetri:



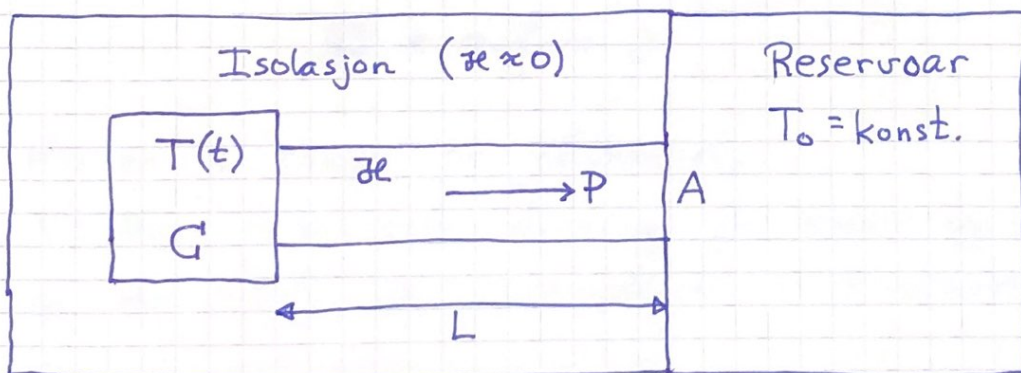
Konstant varme pr tidsenhet, $\dot{Q}$, passerer gjennom ethvert kuleskall med radius r mellom r_2 og r_1 , og areal $A(r) = 4\pi r^2$

$$j(r) = \frac{\dot{Q}}{4\pi r^2} \quad \text{og} \quad j(r) = -k \frac{dT}{dr}$$

$$\Rightarrow \dot{Q} \int_{r_2}^{r_1} \frac{dr}{r^2} = -4\pi k \int_{T_2}^{T_1} dT$$

$\Rightarrow$ Varmeeffekt radielt utover:

$$\dot{Q} = \frac{4\pi k (T_2 - T_1)}{1/r_2 - 1/r_1}$$

Newtons avkjølingslov

Hvordan avkjøles systemet med varmekapasitet C ?

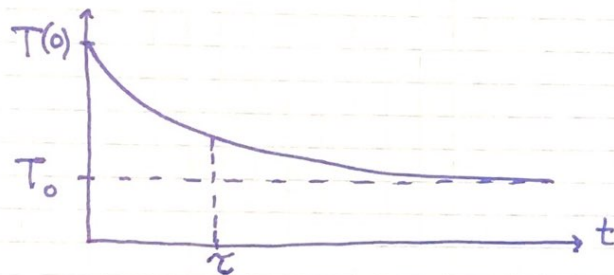
Varmedereren har varmemotstand $R_Q = L/kA$.

Anta $T(0) > T_0$.

Løsning: $T(t) - T_0 = R_Q \cdot P = -R_Q \frac{dQ}{dt} = -R_Q \frac{C dT}{dt}$ (115)
 (Her er $dQ < 0$ og $dT < 0$.)

$$\Rightarrow \int_{T(0)}^{T(t)} \frac{dT}{T - T_0} = - \int_0^t \frac{dt}{R_Q C} = - \frac{t}{\tau} ; \tau = R_Q C \text{ (12)}$$

$$\Rightarrow T(t) = T_0 + [T(0) - T_0] e^{-t/\tau} ; \tau = \frac{L \cdot C}{\kappa \cdot A}$$



Varmeledningsligningen

Generelt er $T = T(\vec{r}, t)$. Finner da en partiell diff. ligning for T ved å kombinere energibevarelse med Fouriers lov.

Energibevarelse er uttrykt ved kontinuitetsligningen

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = 0$$

Her er u energi pr volumenhet.

Vi har tilsvarende ligning for masse og ladning, og som kjent for sannsynlighet i kvantemekanikken.

For et fast, lite volum V :

$$C_V = \frac{dU}{dT} = V \frac{du}{dT} \Rightarrow du = c \cdot dT ; c = C_V/V$$

$$\Rightarrow \frac{\partial u}{\partial t} = c \frac{\partial T}{\partial t}$$

(116)

Fouriers lov gir $\nabla \cdot \vec{j} = -\nabla \cdot (\kappa \nabla T)$

Vi antar et homogent stoff med konstant κ slik at

$$\nabla \cdot \vec{j} = -\kappa \nabla^2 T \quad ; \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Dermed:

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \nabla^2 T}$$

Varmeledningsligningen

$$D_T = \frac{\kappa}{c} = \text{termisk diffusivitet} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right)$$

c = varmekap. pr volumenhett ($\text{J/K} \cdot \text{m}^3$)

κ = varmeledningsevne ($\text{W/K} \cdot \text{m}$)

10.6, 10.8 Diffusjon

[LHL 18.5]

Diffusjon er transport av partikler pga konsentrasjonsforskjeller, fra høy mot lav konsentrasjon.

NB: Diffusjon er ikke strømming pga trykkforskjeller.

En "bakgrunn" av andre typer partikler sørger for at total konsentrasjon og trykk holder seg konstant.

Vi ser altså på en situasjon der konsentrasjonen n av en gitt type partikler varierer, generelt i både rom og tid, dvs $n(\vec{r}, t)$.

Empirisk er beskrivelsen av diffusjon nøyaktig som for varmeledning.

Partikkelstrømtettheten proporsjonal med konsentrasjonsgradienten:

$$\vec{j} = -D \nabla n$$

Ficks lov

$\vec{j}$ = netto antall partikler av gitt type som passerer gjennom en flate, pr tids- og flateenhet ($\frac{1}{m^2 \cdot s}$)

n = antall partikler av gitt type pr volumenhet ($\frac{1}{m^3}$)

D = diffusjonskonstanten ($\frac{m^2}{s}$)

Partikkelbevarelse er uttrykt i kontinuitetsligningen

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = 0$$

Kombinasjon av Ficks lov og kont.lign. gir

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla n)$$

som med homogene omgivelser og konstant D gir

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n$$

Diffusjonsligningen

Noen tallverdier: (ved 20°C , 1 atm, enhet cm^2/s)

• CO_2 : 0.16 H_2O : 0.24 (i omgivende luft)

• Ladbærere i Si (silisium, halvleder):

Elektroner: $D_n = 39$ Hull: $D_p = 12$

• Gasser i vann: CO_2 : $1.67 \cdot 10^{-5}$ H_2 : $4.58 \cdot 10^{-5}$

A avsluttende eksempler

Eks 1. Potetkoking. Skalering

Hvis rundpoteter som veier 40 g er ferdigkokt på 15 minutter, hvor lang tid trenger en som veier 100 g?

Løsn 1. Ferdigkokt betyr en viss temperatur T i midten.

Varmeledning ligningen $\partial T / \partial t = D_T \nabla^2 T$ er uendret hvis alle lengder skaleres med en faktor α og tiden samtidig skaleres med faktoren α^2 :

$$(r, t) \rightarrow (\alpha r, \alpha^2 t) : \frac{\partial T}{\partial (\alpha^2 t)} = D_T \left(\frac{\nabla}{\alpha}\right)^2 T$$

Her skaleres potetradien med faktoren

$$\alpha = (100/40)^{1/3} = 1.357$$

Koketiden øker dermed med faktoren $\alpha^2 = 1.842$, fra 15 min. til 28 min.

Eks 2. Is på innsjø

Anta konstant temp. 0°C i vannet og konstant temp. $0^\circ\text{C} - \Delta T$ i lufta. Hvordan øker istykkelsen z med tiden t ? Anta kun varmeledning gjennom isen.

Løsn 2. Fourniers lov: $j = dQ/dt \cdot A = \kappa \Delta T / z$

Når vannvolumet $A \cdot dz$ fryser til is, avgis

varmemengden $dQ = l_{sm} \cdot dm = l_{sm} \cdot \rho \cdot A \cdot dz$. Her er

l_{sm} smeltevarme pr masseenheter og ρ er masse pr volumenheter.

Innsetting i Fourniers lov gir

$$l_{sm} \cdot \rho \cdot dz/dt = \kappa \cdot \Delta T / z \Rightarrow z \cdot dz = \frac{\kappa \cdot \Delta T}{l_{sm} \cdot \rho} \cdot dt$$

$$\Rightarrow z(t) = \sqrt{2 \kappa \Delta T \cdot t / l_{sm} \cdot \rho}$$

Tallverdier: $\rho_{sm} = 3.34 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$, $\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$ (19)

$\kappa = 2.2 \text{ W/K}\cdot\text{m}$. Et døgn ($24 \cdot 3600 \text{ s}$) med 5 kuldegrader gir $z = 7.5 \text{ cm}$.

Eks 3. Temperatursvingninger gjennom året nedover i bakken. Anta harmoniske svingninger på overflaten med periode $2\pi/\omega$ lik et år. Se også på periode et døgn.

Løsn 3. $T(0,t) = T_0 + T_1 \cos \omega t$, dvs vi velger $t=0$ om sommeren og $t = \pi/\omega$ om vinteren, og $T(0,t)$ varierer mellom $T_0 + T_1$ og $T_0 - T_1$. Boka (PCH 10.4) dropper utledningen og går rett på løsningen $T(z,t)$. Matematikk 4K ville vel ha kombinert Laplace- og Fouriertransformasjoner. Vi løser problemet ved å observere at varmeledningsligningen

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

er identisk med Schrödingerligningen i en romlig dimensjon for en fri partikkel i potensial $V=0$,

$$i\hbar \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

med imaginær masse $m = i\hbar/2D_T$. Da vet vi at løsningen er en plan bølge

$$T(z,t) = T_0 + T_1 e^{ikz} e^{-i\omega t}$$

Grensebetingelsen er oppfylt når vi tar realdelen av T .

Innsetting gir $\hbar\omega = -i\hbar k^2 D_T$ og dermed

$$k^2 = \frac{i\omega}{D_T} \Rightarrow k = \sqrt{\frac{\omega}{D_T}} \cdot \sqrt{i} ; \sqrt{i} = e^{i\pi/4} = \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{i}{\sqrt{2}}$$

$$\Rightarrow T(z,t) = T_0 + T_1 e^{-z\sqrt{\omega/2D_T}} \cdot \cos\left(\sqrt{\frac{\omega}{2D_T}} z - \omega t\right) \quad (120)$$

En dempet bølge nedover i bakken.

For leire, sand, grus etc varierer D_T mellom $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ og $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Med periode 1 år er $\omega = 2 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

Med f.eks. $D_T = 4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ er $\sqrt{2D_T/\omega} = 2 \text{ m}$.

Da er $T(z,t)$ i motfase med $T(0,t)$ i dybden

$z = 2 \cdot \pi \text{ m} = 6.3 \text{ m}$ under overflaten, dvs der er det kaldest midt på sommeren. Men så dypt er variasjonene små, bare $e^{-\pi} \approx 4\%$ av variasjonene ($2 \cdot T_1$) på overflaten.

Døgnvariasjoner: Da er $\omega = 7.27 \cdot 10^{-5}$, som med $D_T = 4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ gir $\sqrt{2D_T/\omega} \approx 10 \text{ cm}$. Disse svingningene merkes som ventet bare ned til 20-30 cm under bakken.

Eks 4. Diffusjon med lokal kilde

Med N molekyler i et lite volum omkring origo ved $t=0$, hvor raskt sprer molekylerne seg utover?

Løsn 4. Diffusjonsligningen

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 n$$

kan skrives på formen

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} = \nabla^2 n \quad ; \quad \tau = D \cdot t \quad ; \quad [\tau] = \text{m}^2$$

som viser at $\sqrt{D \cdot t}$ er en "karakteristisk" lengde i problemet. Det raske svaret blir derfor at molekylerne (dvs en god del av dem) etter en tid t har diffundert til en avstand av størrelsesorden $\sqrt{D \cdot t}$.

Med små molekyler i luft er $D \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ som gir $\sqrt{D \cdot t} \approx 27 \text{ cm}$ etter 1 time.

Eksakt løsning med $n(\vec{r}, 0) = N \cdot \delta(\vec{r})$ er

$$n(\vec{r}, t) = n(r, t) = N \cdot (4\pi Dt)^{-3/2} \exp(-r^2/4Dt)$$

(Sjekk selv ved å sette inn; $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}$ med kulesymmetri)

Et passende mål for spredning av molekylene er midlere diffusjonslengde $d(t) = \sqrt{\langle r^2(t) \rangle}$, der

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \int r^2 n(r, t) d^3r = \frac{4\pi}{N} \int_0^\infty r^2 n(r, t) r^2 dr$$

Med (B.5) i Appendix B blir $\langle r^2(t) \rangle = 6Dt$

slik at $d(t) = \sqrt{6Dt}$. Med D som over: $d \approx 66 \text{ cm}$.

Virrering (Random walk). Brownske beregninger.

La oss beskrive diffusjonsprosessen som en tilfeldig bevegelse, steg for steg med like lange steg $|\Delta \vec{r}_j| = a$, i tilfeldig retning, og med konstant fart $|\vec{v}_j| = a/\Delta t$.

$$\Rightarrow \langle \vec{r}^2(t) \rangle = \sum_{j=1}^M \sum_{k=1}^M \langle \Delta \vec{r}_j \cdot \Delta \vec{r}_k \rangle = \sum_{j=1}^M \langle \Delta \vec{r}_j^2 \rangle = a^2 \cdot M$$

Har her brukt at $\langle \Delta \vec{r}_j \cdot \Delta \vec{r}_{k \neq j} \rangle = 0$, da alle steg foretas i tilfeldige retninger. Og $t = M \cdot \Delta t$. Dermed:

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{a^2}{\Delta t} \cdot t = a \cdot \frac{a}{\Delta t} \cdot t = a \cdot v \cdot t$$

Her er a og v i virkeligheten middelverdier:

$\langle a \rangle = \lambda$ = midlere fri veilengde

$\langle v \rangle$ = midlere partikkelfart; i gass prop. med $\sqrt{k_B T/m}$

Sammenligning med Eks 4 gir at diffusjonskonstanten

D er prop. med $\lambda \cdot \langle v \rangle$, dvs prop. med $\lambda \cdot \sqrt{k_B T/m}$.