

- Referansegruppe

- Emneside

web.phys.ntnu.no/~storneng/TFY4165_2024/tfy4165.htm

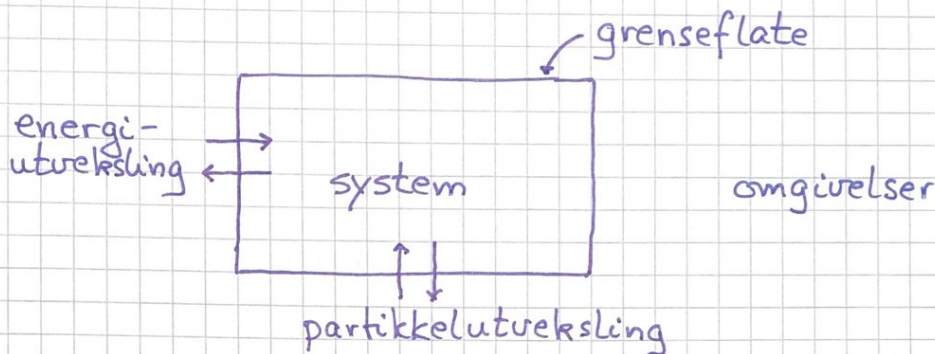
- Hovedbok

P.C. Hemmer Termisk fysikk

1. Grunnbegreper

(2)

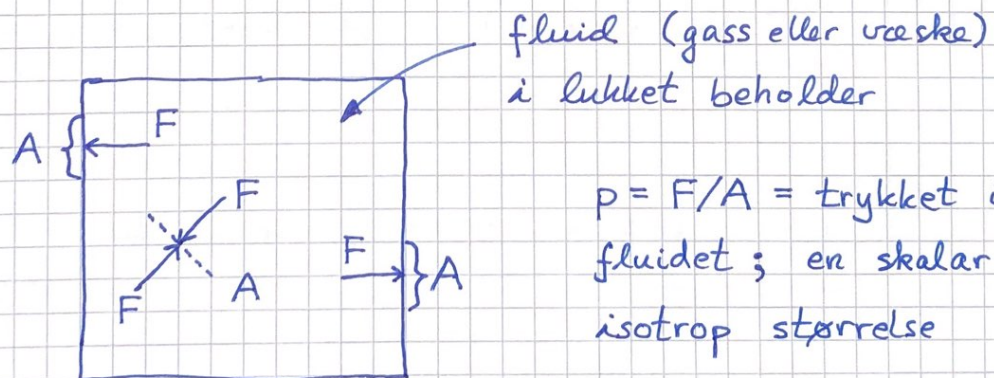
1.1 System og omgivelser



Eks:

		Energi (arbeid, varme)	
		Kontakt	Isolert
Masse	Åpen	Kaffekopp	—
	Lukket	Ølboks (uåpnet)	God termos

Trykk (TFY 4163)



$p = F/A =$ trykket i fluidet ; en skalar og isotrop størrelse

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

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

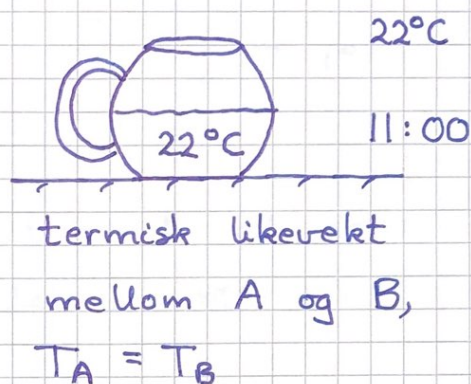
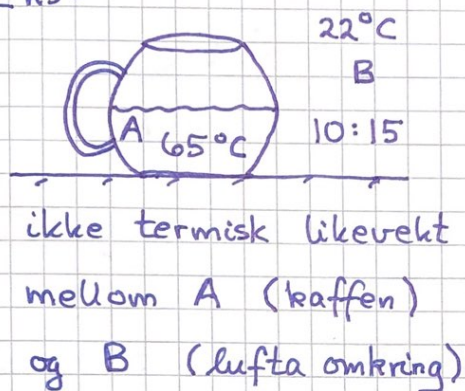
$$1 \text{ psi} = \text{tyngden av 1 pund (0.454 kg)} \\ \text{pr kvadrattomme (25.4}^2 \text{ mm}^2)$$

1.2 Termisk likevekt og temperatur

③

Systemer i termisk kontakt er i termisk likevekt når ingen netto varmeenergi utveksles mellom dem. Systemene har da samme temperatur T .

Eks:



Måler T med termometer. Eks:

- væskevolum V (V øker med T ; nesten alltid)
- gasstrykk p (p øker med T)
- lengde L av fast stoff (L øker med T)
- elektrisk motstand R (R øker med T ; Lab!)

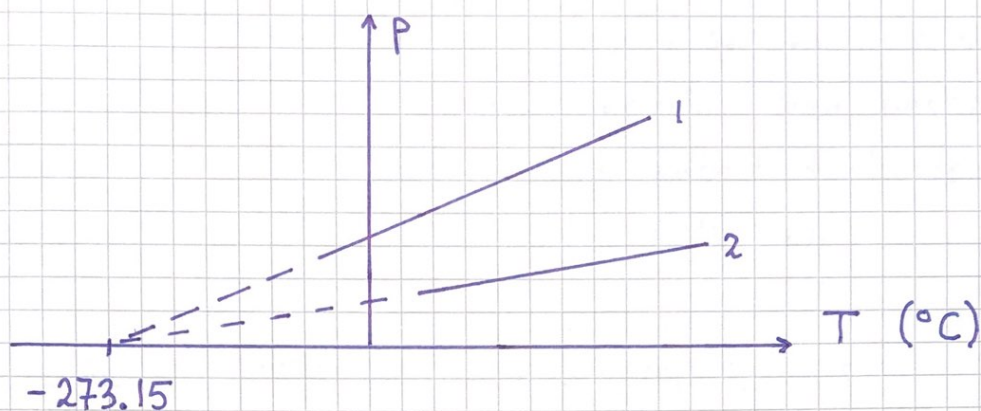
Celsiuskalaen:

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

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

Empirisk (exp.) for ulike gasser med lav tetthet:

(4)



Exp. gir lineære $p(T)$ som ekstrapolert til $p=0$
alle gir $T = -273.15^\circ\text{C}$; utgangspunkt for absolutt
temperatur og kelvinskalaen:

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

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

$\Rightarrow \text{H}_2\text{O}$ fryser ved 273.15 K og koker ved 373.15 K
(ved 1 atm)

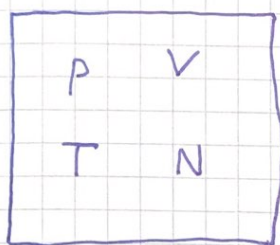
Referanse 1954 - 2019: $1\text{ K} = 1/273.16$ av temperaturen
i vannets trippelpunkt, der is, vann og vanndamp er
i innbyrdes termisk likevekt.

Dvs: $T_t^{\text{def}} = 273.16\text{ K} = 0.01^\circ\text{C}$ ($p_t = 611.657\text{ Pa}$)

Fra 20. mai 2019: Kelvinskalaen defineres med
utgangspunkt i gassmolekyleres kinetiske energi
og en fastlagt eksakt tallverdi for Boltzmanns
konstant, $k_B \equiv 1.380649 \cdot 10^{-23}\text{ J/K}$

1.3 Tilstandsvariable og tilstandsligninger

⑤



Et makroskopisk system ($N \gg 1$) i termisk likevekt kan beskrives med et lite antall tilstandsvariable: $p, T, V, g = N/V$ osv

Ekstensive variable er mengdeproporsjonale:

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

Intensive variable er mengdeuavhengige:

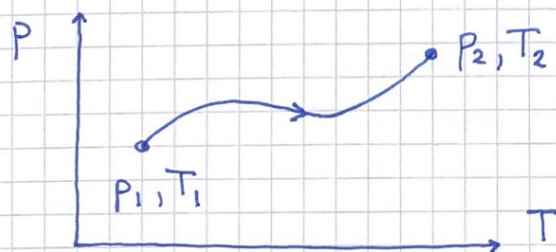
$$\boxed{p, T} + \boxed{p, T} = \boxed{p, T}$$

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

$$V = V(p, T) ; \quad p = p(V, T) ; \quad T = T(p, V)$$

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

Et system gjennomgår en termodynamisk prosess når tilstandsvariablene endres:



1.4 Ideell gass

(6)

Empirisk for gasser med lav tetthet:

$$\boxed{pV = nRT} \quad \text{Tilstandsligning for ideell gass}$$

n = antall mol = stoffmengden; $1 \text{ mol} \approx 6 \cdot 10^{23}$ molekyler

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

n mol tilsvarer $N = n \cdot N_A$ molekyler, med

$N_A \equiv 6.02214076 \text{ mol}^{-1}$ = Avogadros konstant

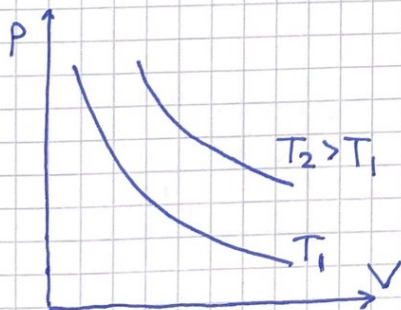
$$\Rightarrow pV = (N/N_A)RT = Nk_B T$$

$$k_B = R/N_A \approx 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad (k_B \equiv 1.380649 \cdot 10^{-23} \text{ J/K})$$

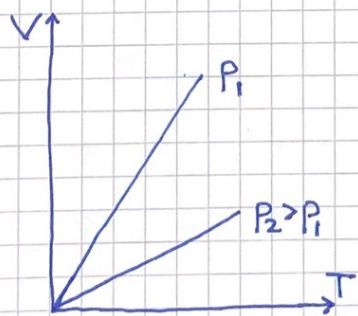
$$\text{Partikkeltetthet: } \rho = N/V \text{ (m}^{-3}\text{)} \Rightarrow p = \rho k_B T$$

$$\text{Invers termisk energi: } \beta = \frac{1}{k_B T} \text{ (J}^{-1}\text{)} \Rightarrow \rho = \beta p$$

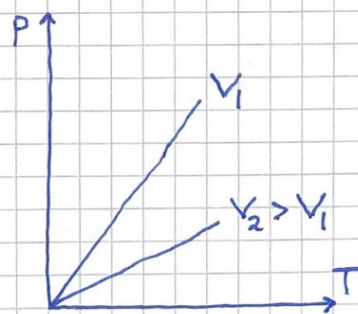
Kurver med en tilstandsvariabel holdt konstant:



isotermes
 $T = \text{konst.}$



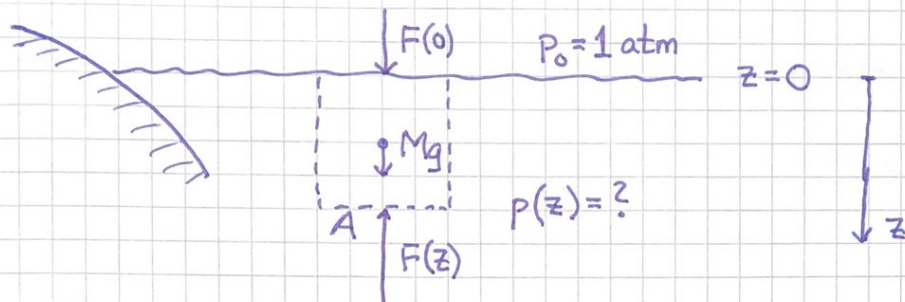
isobarer
 $p = \text{konst.}$



isokorer
 $V = \text{konst.}$

Eks 1: Trykkøkning i vann

(7)



$$N1 \Rightarrow F(z) = F(0) + Mg$$

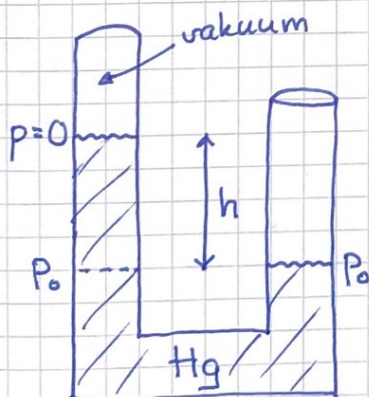
Her er $F(z) = p(z) \cdot A$, $F(0) = p(0) \cdot A$ og $M = \mu \cdot V = \mu z A$

$$\Rightarrow \underline{p(z) = p(0) + \mu g z = p_0 + \mu g z}$$

$$\mu g \approx 10^3 \text{ kg/m}^3 \cdot 10 \text{ m/s}^2 = 10^4 \text{ Pa/m}$$

$\Rightarrow$ p øker med 1 atm pr 10 m dybde

Kvikksølubarometeret (E. Torricelli, 1643):



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

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

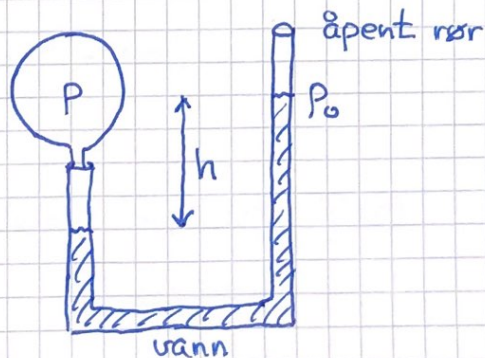
$$\Rightarrow h(1 \text{ atm}) = 760 \text{ mm}$$

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

Overtrykk i ballong:

$$\Delta p = p - p_0 = \mu g h$$

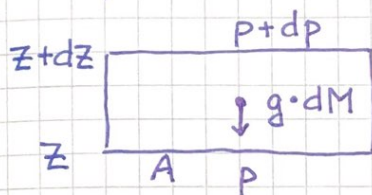
$$= (10^4 \text{ Pa/m}) \cdot h$$



Eks 2 : Trykkvariasjon i atmosfæren

(8)

Ser på lite volumelement (med z-aksen oppover):



$$N1 \Rightarrow (p+dp)A + \mu g A dz = pA$$

$$\Rightarrow dp = -\mu g dz$$

Antar ideell gass :

$$pV = nRT \Rightarrow \mu = n \cdot m / V = p \cdot m / RT$$

m = midlere molare masse

$\approx 29 \text{ g/mol}$ for luft

Dermed :

$$dp = -p m g dz / RT \Rightarrow dp/p = -m g dz / RT$$

Antar konstante g og T og integrerer fra $z=0$ med $p(0) = p_0 = 1 \text{ atm}$ til høyde z over bakkenivå:

$$\ln[p(z)/p_0] = -m g z / RT \Rightarrow p(z) = p_0 \exp(-z/H)$$

Skalahøyden : $H = RT/mg$; $p(z=H) = p_0/e \approx p_0/3$

Med $T = 260 \text{ K}$ er $H \approx 7.6 \text{ km}$

Øving 1 :

Atmosfæren på Mars

$$g = 3.71 \text{ m/s}^2, \quad m = 43.34 \text{ g/mol}, \quad T(z) = 234 \text{ K} - a z + b e^{-c z}$$

$$\text{med } a = 2.25 \text{ K/km}, \quad b = 14 \text{ K}, \quad c = 2 \text{ km}^{-1},$$

$$\text{og } p_0 = 600 \text{ Pa.}$$

Ekstra : Atmosfæren på jorda med empirisk $T(z)$

1.5 Termodynamiske koeffisienter

⑨

- Beskriver sammenhenger mellom tilstandsvariable.
- Empirisk grunnlag for tilstandsligninger.

Volumutvidelseskoeffisient α_V :

Relativ volumendring pr grad temperaturøkning,
målt ved konstant trykk

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

Eks 1: Hvorfor stiger søylen i et sprittermometer når T øker?

Løsn: $\alpha_V(\text{etanol}) \approx 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \gg \alpha_V(\text{glass}) \approx 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

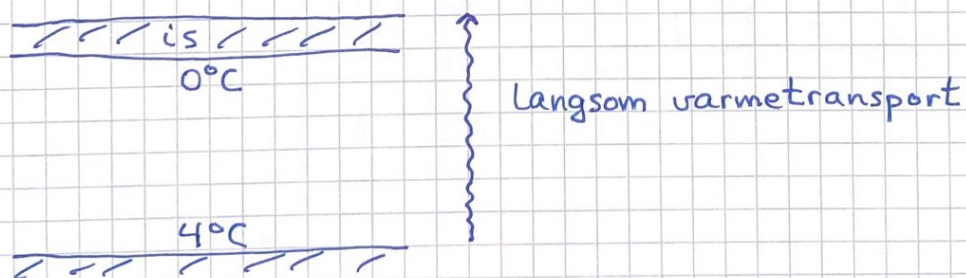
Eks 2: Hvorfor fryser ikke norske innsjøer til bunns om vinteren?

Løsn: $\mu = 999,973 \text{ kg/m}^3$ ved 4°C

$\mu = 999,841 \text{ kg/m}^3$ ved 0°C

dvs $\alpha_V < 0$ for vann mellom 0°C og 4°C .

Skyldes åpen krystallstruktur i is som delvis overlever når isen smelter, opp til 4°C .



Lengdeutvidelseskoeffisient α_L :

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

Eks: Kube, $V = L^3$, $L = V^{1/3}$

$$\Rightarrow \alpha_L = V^{-1/3} \cdot \frac{1}{3} V^{1/3-1} \cdot (\partial V / \partial T)_p = \alpha_V / 3 ; \text{ gjelder også for andre geometrier}$$

Trykk-koeffisient α_p :

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

Isoterm kompressibilitet κ_T :

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

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

Væsker og faste stoffer er tilnærmet inkompressible :

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

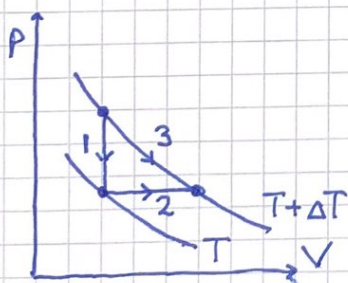
Gasser komprimeres lett.

Eks: Ideell gass

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

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

Sammenheng mellom α_V , α_p og κ_T :



$$\left. \begin{array}{l} 1: -\Delta p = p \alpha_p \Delta T \\ 2: \Delta V = V \alpha_V \Delta T \\ 3: \Delta p = -\Delta V / V \kappa_T \end{array} \right\} \begin{array}{l} -\frac{\Delta p}{\Delta V} = \frac{p \alpha_p}{V \alpha_V} \\ \frac{p \alpha_p}{\alpha_V} = \frac{1}{\kappa_T} \\ \frac{\alpha_p \kappa_T}{\alpha_V} = \frac{1}{p} \end{array}$$

Gjelder generelt, og selvsagt også for ideell gass :

$$\left. \begin{array}{l} \alpha_V = V^{-1} \partial(nRT/p) / \partial T = nR/pV = T^{-1} \\ \alpha_p = p^{-1} \partial(nRT/V) / \partial T = nR/pV = T^{-1} \\ \kappa_T = -V^{-1} \partial(nRT/p) / \partial p = nRT/p^2 V = p^{-1} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{\alpha_p \kappa_T}{\alpha_V} = \frac{1}{p} ; \text{OK!}$$

1.6 Den sykliske regel

Med $f(x, y, z) = 0$, ders $x = x(y, z)$ osv., er $\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$

[Se øving 2 og PCH kap. 1.6]

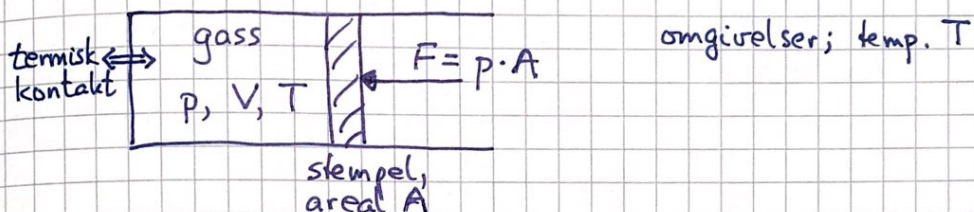
2. Termodynamikkens 1. lov

(11)

2.1 Reversible prosesser

Idealiserte prosesser som kan reverseres så både system og omgivelser returnerer til starttilstanden.

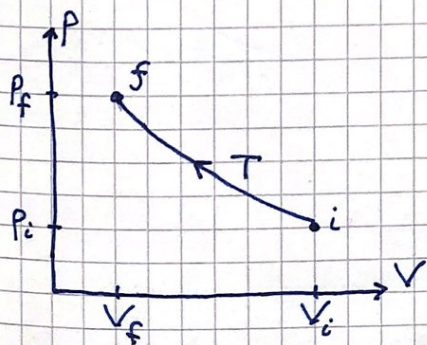
Eks: Langsom isoterm kompresjon



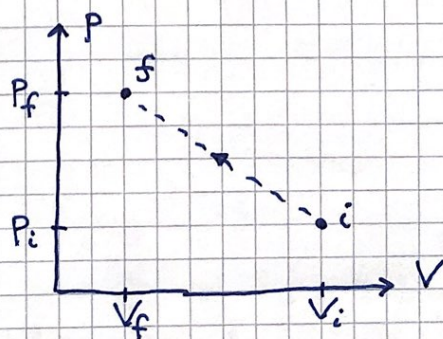
Kraften F økes svært langsomt, fra $F_i = p_i A$ til $F_f = p_f A$, slik at gassen (systemet) hele tiden er i termisk likevekt, med veldefinert T (konstant langs isoterm), V (avtagende ved kompresjon) og p (økende). Ingen dissipative effekter (som friksjon, turbulens).

Reelle prosesser er mer eller mindre irreversible, men kan ofte være tilnærmet reversible.

Vi angir reversible prosesser med heltrukne kurver og irreversible prosesser med stiplede kurver:



Reversibel prosess.
System i likevekt underveis.



Irreversibel prosess.
Ikke likevekt underveis.

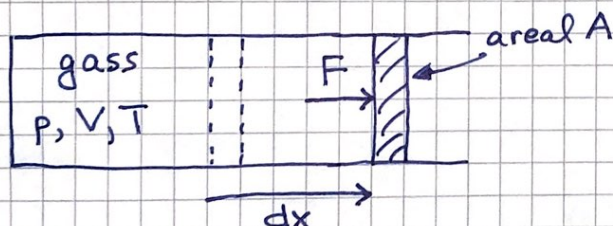
"Umulig" å gjøre termodynamiske beregninger langs irreversibler prosesser. Men: Mulig å beregne forskjeller i tilstandsfunksjoner mellom likevekts tilstandene i (initial) og f (final) med en tenkt reversibel prosess mellom i og f . [Konkrete eksempler senere.]

I vårt eksempel gjør stempellet et arbeid på gassen, mens varme overføres fra gassen til omgivelsene. Har bare disse to typene energiutveksling.

2.2 Arbeid

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

Standardeksempel i termodynamikk:



$$dV = A \cdot dx = \text{gassens volumendring}$$

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

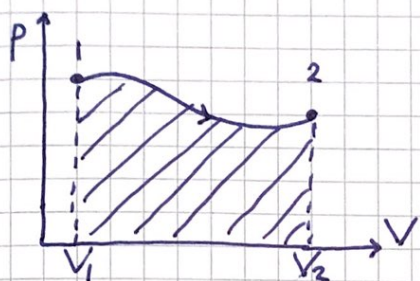
= arbeid utført av systemet på omgivelsene

Naturlig fortegnssvalg: $dW > 0$ tilsvarer nyttig mekanisk arbeid utført av ulike maskiner.

Reversibelt arbeid krever langsom volumendring, men trolig tilnærmet OK så lenge stempelfarten er liten sammenlignet med gassmolekylene hastighet, som typisk er noen hundre m/s.

Generelt, for reversibel prosess:

(13)



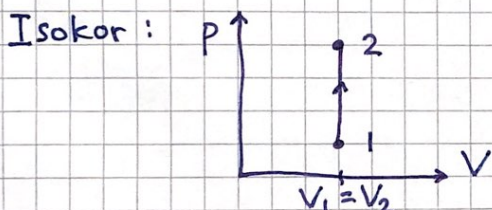
$$W = \int_1^2 dW = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

= arealet under kurven $p(V)$

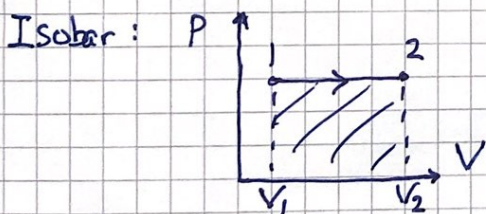
$$W > 0 \text{ når } V_2 > V_1$$

Ulike prosesser fra 1 til 2 gir ulike mengder arbeid W .
 Dus, W er ikke en tilstandsfunksjon, men en prosessvariabel.
 Kan da f.eks. ikke derivere W ; dW er ikke et såkalt
 totalt differensial; skriver derfor gjerne δW .

Arbeid i ulike reversible prosesser:

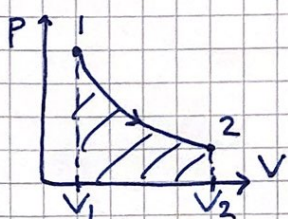


$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = 0$$



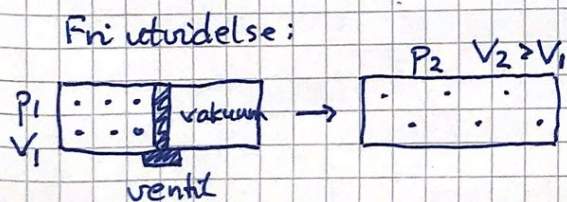
$$W = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p \cdot (V_2 - V_1)$$

Isoterm ~ ideell gass:



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

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

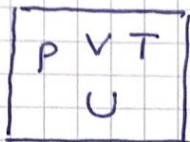


$\int_1^2 p dV > 0$, men irreversibel
 prosess, slik at $\delta W \neq p dV$!

Innses vel at her er $W=0$

2.3 Indre energi

14



U = indre energi = sum av alle molekylenes kinetiske og potensielle energi, E_k og E_p

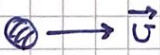
E_k avhenger av molekylenes fart, og dermed temperaturen T
 E_p — " — avstanden mellom molekylene, og dermed volumet V

⇒ Generelt er $U = U(T, V)$ [Mer om E_k og T senere]

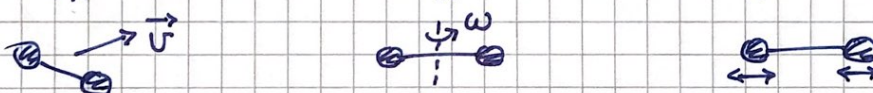
Ideell gass:

$E_p = 0$, dvs ingen vekselvirkning mellom partiklene

Da er U uavhengig av V , dvs $U = U(T)$

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, ~~proportjonal~~ øker med N

U er en tilstandsfunksjon; dU er et totalt differensial

$$\Rightarrow \oint dU = 0$$

2.4 Varmer og første hovedsetning

(15)

1. hovedsetning fastslår hva varme er:

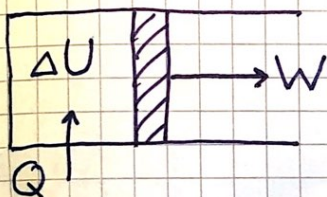
Varmer er energioverføring som skyldes temperaturforskjeller

Mekanismer for varmetransport:

- Varmerledning
- Stråling
- Konveksjon

Andre former for energioverføring er arbeid.

Energi bevarelse:



$$Q = \Delta U + W$$

↑ ↑ ↑
tilført varme endring i indre energi utført arbeid

Med små endringer: $dQ = dU + dW$

Q og W er prosessvariable; dQ og dW er ikke totale differensialer.

Kalorier:

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

$$\begin{aligned} 1 \text{ kcal/mol} &= (4184 \text{ J/mol}) / N_A \\ &= 6.95 \cdot 10^{-21} \text{ J} \quad (\text{pr partikkel}) \\ &= 43.4 \text{ meV} \quad (-" -) \end{aligned}$$

2.5 Kretsprosesser. Adiabatisk prosess

(16)

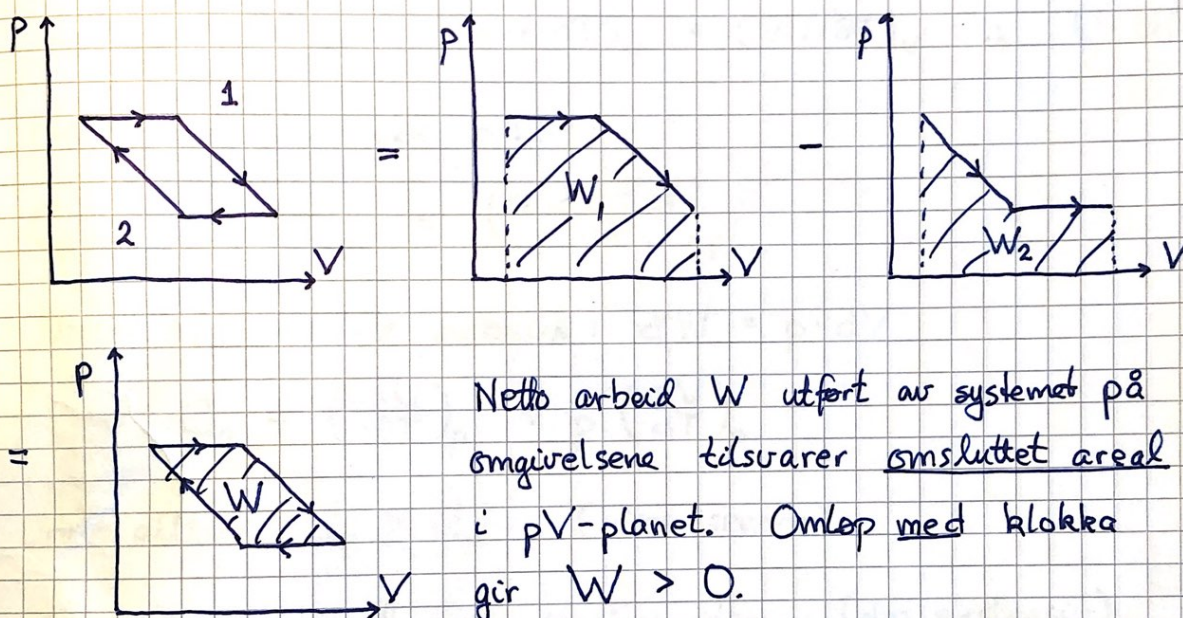
Kretsprosesser foregår i kjøleskap, varmepumper, forbrenningsmotorer osv.

Starter og ender i samme tilstand.

$\Rightarrow \Delta U = 0$ da U er en tilstandsfunksjon

1. lov
 $\Rightarrow Q = W$ for kretsprosess

Arbeid pr syklus:



Adiabatisk prosess: $Q = 0$

Dvs, ingen varmetransfer mellom system og omgivelser. Systemet er isolert fra omgivelsene; eventuelt er prosessen så rask at det ikke er tid til å utveksle varme.

[Eks: Tetthetsvariasjoner ved forplantning av lyd i luft.]

1. lov gir $\Delta U = -W$ for adiabatisk prosesser

2.6 Varmekapasitet

(17)

Beskriver hvor mye varme ΔQ som må tilføres et system for å øke temperaturen med ΔT :

$$C = \Delta Q / \Delta T \quad (\text{evt } C = dQ/dT)$$

Enhet: $[C] = \text{J/K}$

Q og C avhenger av hvordan varme tilføres.

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

$$C_V = (dQ/dT)_V = (dU/dT)_V = (\partial U / \partial T)_V ; \quad U = U(T, V)$$

Med konstant trykk p :

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

Dersom reversibelt arbeid: $dW = p \cdot dV$

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

Har alltid $C_p > C_V$ (vises senere).

C er proporsjonal med stoffmengden (dvs ekstensiv)

$\Rightarrow$ Hensiktsmessig med spesifikke varmekapasiteter:

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

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

2.7 Differansen $C_p - C_v$

(18)

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

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

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

$\underset{C_p}{\parallel} \qquad \qquad \underset{C_v}{\parallel}$

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

- Væsker og faste stoffer: Liten $\partial V / \partial T \Rightarrow C_p \approx C_v$
- Gasser: Større $\partial V / \partial T \Rightarrow C_p > C_v$
- Ideell gass: $\partial U / \partial V = 0$; $\partial V / \partial T = nR/p$
 $\Rightarrow C_p - C_v = nR$; $c_{pm} - c_{vm} = R$
som stemmer bra for gasser med lav tetthet
- Eksperimentelt, for
atomære gasser (edelgasser): $c_{vm} \approx \frac{3}{2} R$
toatomige gasser ($N_2, O_2 \dots$): $c_{vm} \approx \frac{5}{2} R$
metaller ($Al, Cu \dots$): $c_{vm} \approx 3R$

Forklares senere.

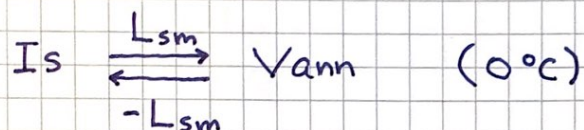
2.8 Latent varme

(19)

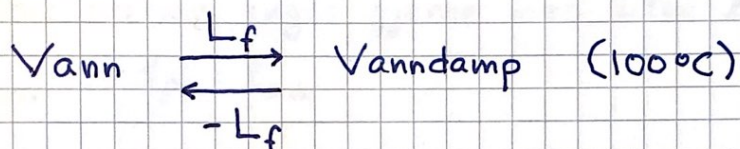
L = varme som må tilføres eller som avgis til omgivelsene i en faseovergang

Eks: H_2O (ved normalt trykk)

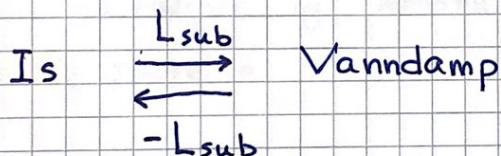
Smelting / Frysing :



Fordamping / Kondensasjon :



Sublimasjon / Deposisjon :



L går med til :

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

T er konstant ved faseovergangen.

Tilført varme omdanner is til vann uten at T øker;
is og vann er i likevekt ved 0°C , ved normalt trykk.

Latente varmemeridier for H_2O nær 0°C :

$$L_{sm} = 333 \text{ J/g}$$

$$L_f = 2.5 \cdot 10^3 \text{ J/g}$$

$$L_{sub} = 2.8 \cdot 10^3 \text{ J/g}$$

Som ventet er $L_{sub} \approx L_{sm} + L_f$

Molar latent varme angis gjerne med liten l :

$$l_{sm}, l_f, l_{sub}$$

I varmepumper og kjøleskap sirkulerer et kjølemedium
som både fordamer og kondenserer i en kretsprosess.

$\Rightarrow L_f$ viktig størrelse

2.9 Adiabatiske prosesser

$$\delta Q = 0 \quad ; \quad dU = -\delta W \quad (1.104)$$

Vi antar ideell gass og rev. arbeid.

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

$$nR = C_p - C_v$$

$$dU = C_v dT$$

$$\Rightarrow C_v dT = -(C_p - C_v) T dV/V$$

$$\Rightarrow dT/T = -(\gamma - 1) dV/V$$

$$\text{Adiabatkonstanten: } \gamma = C_p/C_v > 1$$

(21)

Integrasjon på begge sider gir

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

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

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

Med hhv $T \sim p \cdot V$ og $V \sim T/p$ får vi også at $p \cdot V^{\gamma}$ og $p \cdot T^{-\gamma/(\gamma-1)}$ er konstante langs en adiabat.

Isoterm: $p(V) \sim V^{-1}$

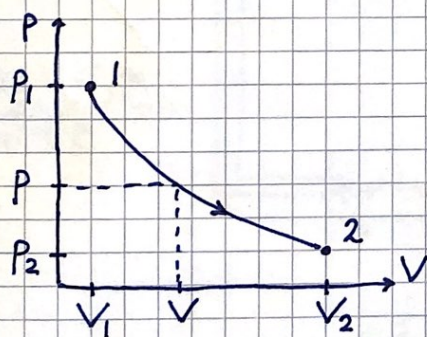
Adiabat: $p(V) \sim V^{-\gamma}$ med $\gamma > 1$

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

Arbeid i adiabatisk utvidelse:

$$Q=0 \Rightarrow W = -\Delta U = -C_V \Delta T; \quad \Delta T = T_2 - T_1 < 0$$

Integrasjon av $dW = p \cdot dV$ fra V_1 til $V_2 > V_1$ gir samme svar:



$$pV^{\gamma} = p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma}$$

$$\Rightarrow p(V) = p_1 (V_1/V)^{\gamma} = p_2 (V_2/V)^{\gamma}$$

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

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

$$\gamma-1 = (C_p - C_v) / C_v = nR / C_v \quad \text{slik at}$$

$$W = -C_v \Delta T \quad \text{som ovenfor}$$

2.10 Entalpi

(22)

$H = U + pV$ = systemets entalpi; en tilstandsfunksjon

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

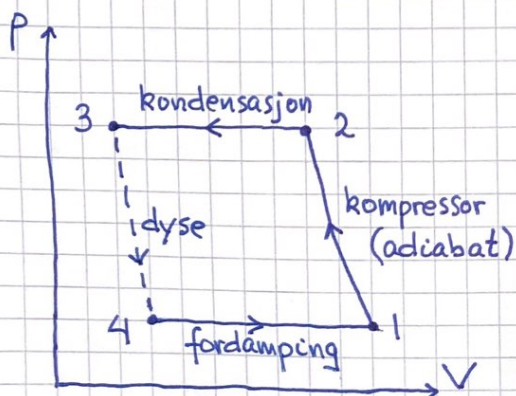
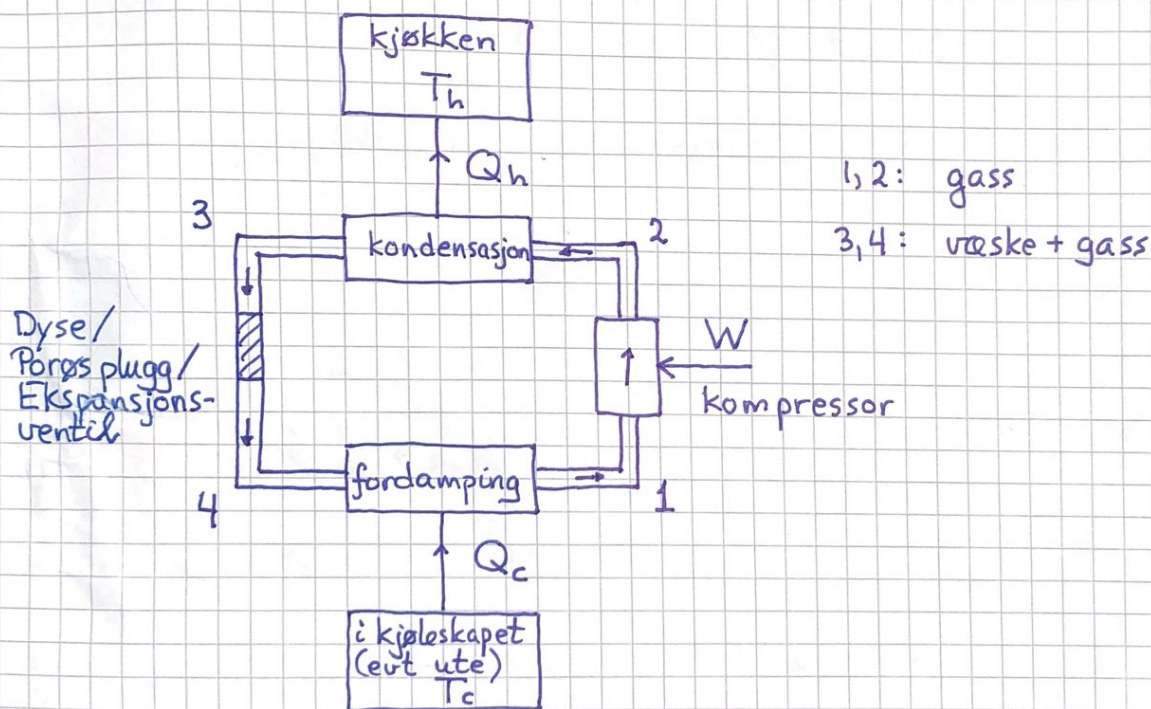
$$C_v = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v$$

$\Rightarrow H$ spiller samme rolle i isobar prosess som U i isokor prosess

2.11 Joule-Thomson-effekten

[Thomson = Kelvin]

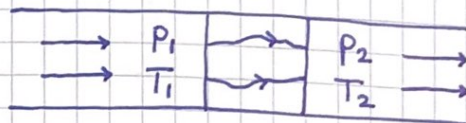
Viktig i kjøleskap og varmepumper.



Kjølemediet presses gjennom dysen. Irreversibel prosess med betydelig trykkfall.

Vi ser nærmere på dysen:

(23)



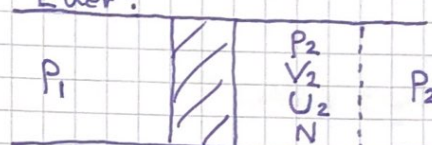
$$P_2 < P_1$$

Antar adiabatisk prosess og følger gitt fluidmengde som utvider seg fra volum V_1 til V_2 :

Før:



Etter:



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:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

1. lov:

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

$$\Rightarrow U_2 - U_1 - p_1 V_1 + p_2 V_2 = 0$$

$$\Rightarrow U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1$$

$$\Rightarrow H_2 = H_1 ; \text{ entalpien er konstant ;}$$

prosessen er isentalpisk

Vi ønsker avkjøling dersom kjøleskapet / varmepumpa skal virke.

Aktuelle tilstandsvariable nå: p, T, H

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

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H dp + \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_p dH \stackrel{dH=0}{=} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H dp \equiv \mu_{JT} dp$$

Joule-Thomson - koeffisienten: $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ (24)

Fra 3 til 4 s. 22 er $dp < 0$, og vi ønsker $dT < 0$

$\Rightarrow$ Avkjøling oppnås når $\mu_{JT} > 0$

Eks: Beregn μ_{JT} for ideell gass

Løsn:

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

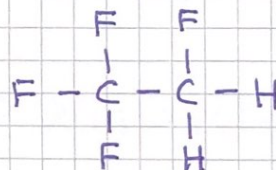
$$\Rightarrow \mu_{JT} = -C_p^{-1} (\partial H / \partial p)_T = \underline{0}, \text{ fordi:}$$

$$\begin{aligned} (\partial H / \partial p)_T &= [\partial U(T) / \partial p]_T + \{\partial [p \cdot V(p, T)] / \partial p\}_T \\ &= 0 + V + p \underbrace{(\partial V / \partial p)_T}_{-V/p} = 0 \end{aligned}$$

Dvs, kan ikke bruke ideell gass i kjøleskap/varmepumper.

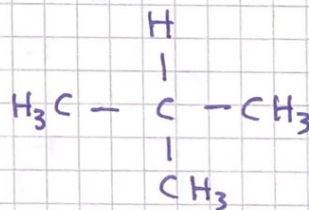
Et par vanlige kjølemedier:

- $C_2H_2F_4$; 1,1,1,2-tetrafluoroetan (R-134a)



- CO_2

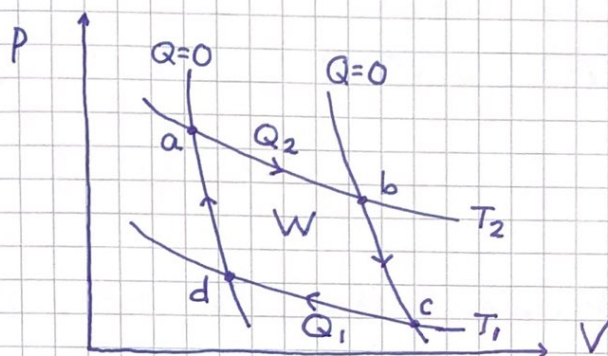
- Isobutan, C_4H_{10} (R-600a)



2.12 Carnotprosessen

(25)

Reversibel kretsprosess som består av to isotermer og to adiabater:



Varmekraftmaskin: Med klokka. Tilført varme Q_2 ($Q_2 > 0$) brukes til å få gjort nyttig arbeid W . ($W > 0$)

Virkningsgrad: $\eta = \text{nytte/kostnad} = W/Q_2$ ($Q_1 < 0$)
(PCH 3.3)

Kjøleskap, varmepumpe: Mot klokka. Tilført arbeid W ($W < 0$) brukes til å fjerne varme Q_1 fra kjøleskapet ($Q_1 \leq 0$) eller tilføre varme Q_2 i stua ($Q_2 < 0$).

Effektfaktor (virkningsgrad): $\epsilon_K = |Q_1/W|$; $\epsilon_V = |Q_2/W|$

Fra før: $\oint dU = 0 \Rightarrow W = Q_2 + Q_1$

$$\Rightarrow \eta = (Q_2 + Q_1)/Q_2 = 1 - |Q_1|/Q_2 < 1$$

$$\epsilon_K = |Q_1/(Q_1 + Q_2)| = |1 - |Q_2|/Q_1|^{-1} > 0$$

$$\epsilon_V = |Q_2/(Q_2 + Q_1)| = |1 - Q_1/|Q_2||^{-1} > 1$$

La oss anta ideell gass. Da er:

- $\Delta U = 0$ langs isothermene
- $T \cdot V^{\gamma-1} = \text{konst.}$ langs adiabatene

(26)

$$\Rightarrow Q_2 = W_{ab} = nRT_2 \ln(V_b/V_a)$$

$$Q_1 = W_{cd} = nRT_1 \ln(V_d/V_c)$$

$$\left. \begin{aligned} T_1 V_d^{\gamma-1} &= T_2 V_a^{\gamma-1} \Rightarrow T_1/T_2 = (V_a/V_d)^{\gamma-1} \\ T_1 V_c^{\gamma-1} &= T_2 V_b^{\gamma-1} \Rightarrow T_1/T_2 = (V_b/V_c)^{\gamma-1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} V_a/V_d &= V_b/V_c \\ V_b/V_a &= V_c/V_d \end{aligned}$$

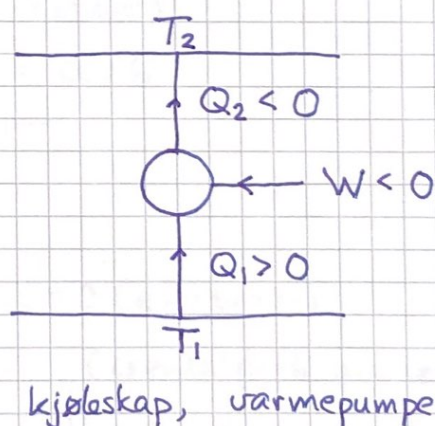
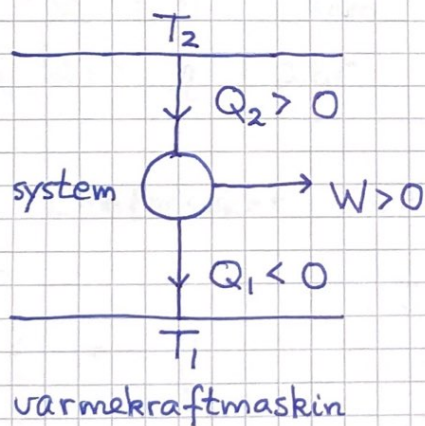
$$\Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{\ln(V_d/V_c)}{\ln(V_b/V_a)} = -\frac{T_1}{T_2}$$

Dermed; med ideell gass i Carnotmaskiner:

$$\eta_c = 1 - T_1/T_2; \quad E_{kc} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}; \quad E_{vc} = \frac{T_2}{T_2 - T_1}$$

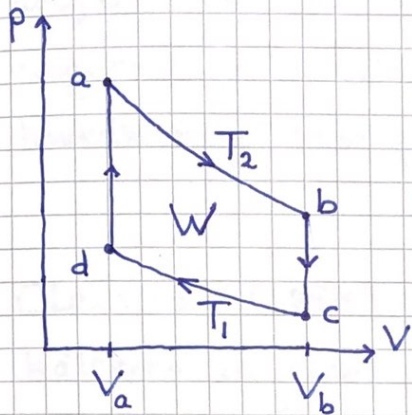
Varmereservoar: Så stor varmekapasitet C slik at $\Delta T = Q/C = 0$ selv om varme Q overføres til eller fra reservoaret.

Carnotprosessen involverer bare to varmereservoarer:



Vi beviser senere at Carnotprosessen har optimal virkningsgrad.

Eks: Varmekraftmaskin med ideell gass som arbeidssubstans. Kretsprosess med to isotermer og to isokorer. Bestem virkningsgraden η og vis at $\eta < \eta_c$. (27)



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

$$Q_{cd} = nRT_1 \ln(V_a/V_b) < 0$$

$$c_{vm} = C_V/n = \text{molar varmekapasitet}$$

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

$$Q_{da} = \Delta U_{da} = n c_{vm} (T_2 - T_1) = -Q_{bc} > 0$$

$$\Rightarrow \text{Tilført varme: } Q_{ab} + Q_{da}$$

$$\text{Netto utført arbeid: } W = Q_{ab} + Q_{bc} + Q_{cd} + Q_{da} = Q_{ab} + Q_{cd}$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{Q_{ab} + Q_{cd}}{Q_{ab} + Q_{da}} = \frac{1 - T_1/T_2}{1 + c_{vm}(T_2 - T_1)/RT_2 \ln(V_b/V_a)} < \eta_c$$

[Reversible isokorer nødvendiggjør uendelig mange varmereservoarer mellom T_1 og T_2 .]

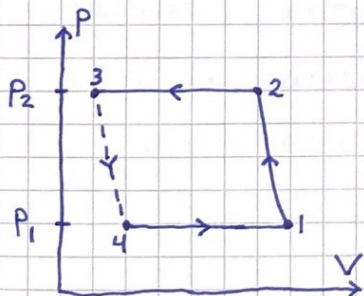
Konkret talleksempel:

$$T_1 = 300 \text{ K}, \quad T_2 = 600 \text{ K}, \quad c_{vm} = 5R/2 \quad (\text{toatomig gass}),$$

$$V_b/V_a = 4 \quad (\text{kompresjonsforholdet})$$

$$\text{Da blir: } \underline{\eta_c = 0.50} \quad \text{og} \quad \underline{\eta = 0.26}$$

Eks: Labforsøket (s. 22)



$$Q_{12} = Q_{34} = 0 \quad (\text{adiabater})$$

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

$Q_{23} = H_3 - H_2 =$ varme avgitt til høytemp.reservoaret (kjøkken, stue) når kjølemediet kondenserer

$Q_{41} = H_1 - H_4 = H_1 - H_3 =$ varme tilført fra lavtemp.reservoaret (kjøleskapet, evt. ute) når kjølemediet fordampes

$$W = Q_{23} + Q_{41} = H_1 - H_2$$

$$\Rightarrow \epsilon_v = \left| \frac{Q_{23}}{W} \right| = \frac{H_2 - H_3}{H_2 - H_1}$$

$$\epsilon_k = \left| \frac{Q_{41}}{W} \right| = \frac{H_1 - H_3}{H_2 - H_1}$$

3. Termodynamikkens 2. lov

(28)

3.1 Energibevarelse er ikke alt

Eks: Varm kaffe i koppen avgir varme til omgivelsene og avkjøles. Det omvendte (kaffen blir enda varmere mens omgivelsene avkjøles) ville være i tråd med første hovedsetning (energibevarelse), men skjer aldri.

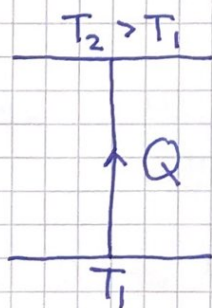
Clausius (1854): "Es kann nie Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen, wenn nicht gleichzeitig eine andere damit zusammenhängende Aenderung eintritt." [Annalen der Physik und Chemie]

Kelvin (1851): "It is impossible, by means of inanimate material agency, to derive mechanical effect from any portion of matter by cooling it below the temperature of the coldest of the surrounding objects."

[Transactions of the Royal Society of Edinburgh]

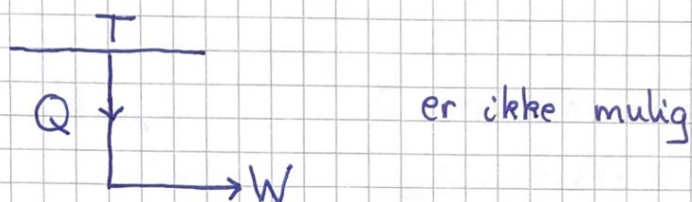
Eller:

Clausius: Ingen kretsprosess er mulig der nettoresultatet er at en varmemengde avgis fra et varmereservoar og absorberes av et annet med høyere temperatur.

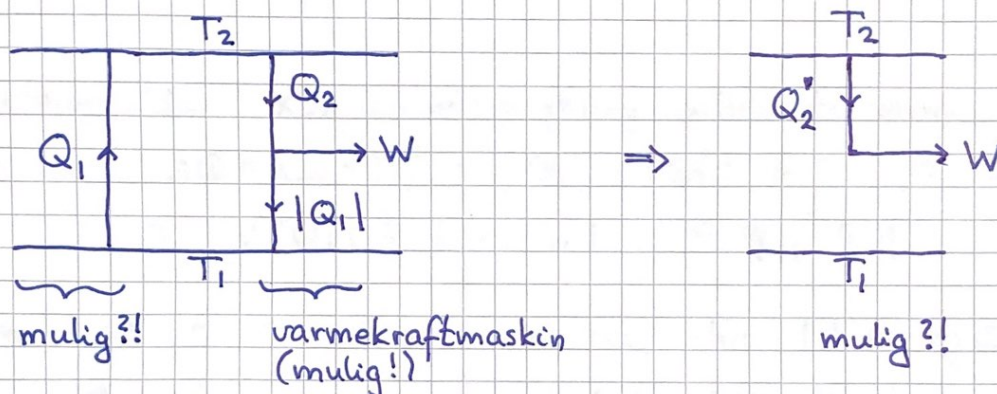


er ikke mulig

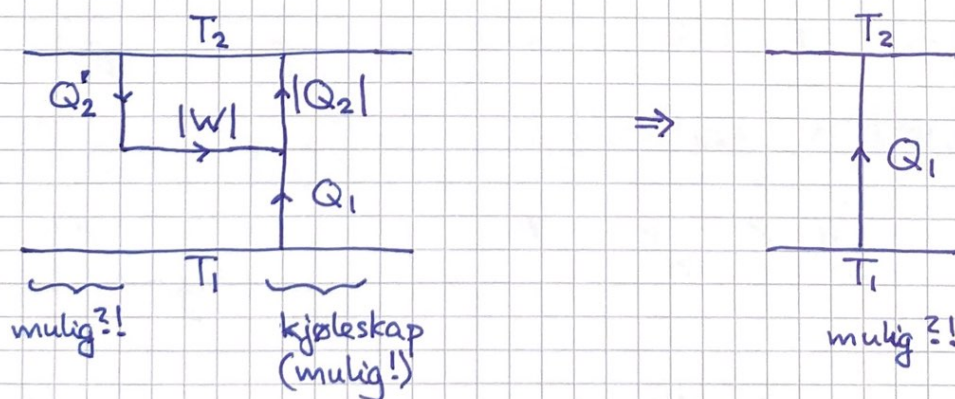
Kelvin: Ingen kretsprosess er mulig der netto-
resultatet er at varme avgis fra et varmereservoar
og omsettes fullt ut i arbeid. (29)



Hvis Clausius tar feil, tar også Kelvin feil:



Og hvis Kelvin tar feil, tar Clausius også feil:



Dermed: Hvis Clausius har rett, har også Kelvin rett, og omvendt.

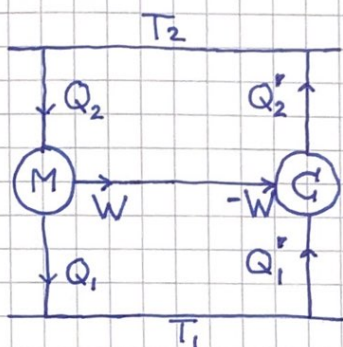
Dvs: De to formuleringene av 2. hovedsetning er ekvivalente.

3.2 Carnots teorem

(30)

slår fast at Carnotprosessen virkningsgrad $\eta_c = 1 - T_1/T_2$ er optimal, og uavhengig av typen arbeidssubstans.

Beweis:



C: rev. Carnotmaskin med ideell gass,
 $\eta_c = 1 - T_1/T_2$ som varmekraftmaskin.
(Her brukt som varmepumpe.)

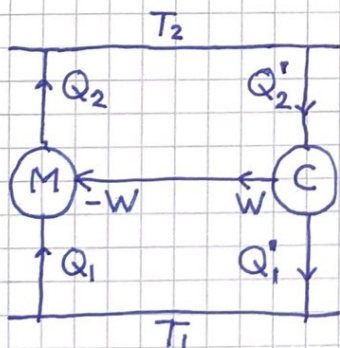
M: vilkårlig varmekraftmaskin

Nettoresultat: Kun varmeoverføring mellom to varmereservoarer.

$$\begin{aligned} 2. \text{ lov: } \Delta Q &= Q_2 + Q_2' = |Q_2| - |Q_2'| \geq 0 \Rightarrow |Q_2| \geq |Q_2'| \\ &\Rightarrow |W/Q_2| \leq |W/Q_2'| \Rightarrow \eta_M \leq \eta_c \end{aligned}$$

Anta nå at M også er reversibel, dvs M er også en Carnotmaskin, men med vilkårlig arbeidssubstans.

Da kan både C og M reverseres:



$$\begin{aligned} 2. \text{ lov: } |Q_2'| &\geq |Q_2| \\ &\Rightarrow |W/Q_2| \geq |W/Q_2'| \\ &\Rightarrow \eta_M \geq \eta_c \end{aligned}$$

Konklusjon: $\eta_M = \eta_c$ og alle reversible

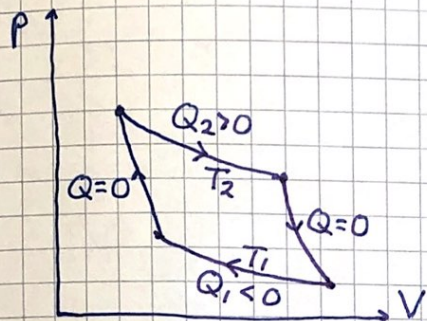
Carnotmaskiner, uansett arbeidssubstans,
har optimal virkningsgrad $\eta_c = 1 - T_1/T_2$.

4. Entropi

(31)

4.1 Clausius' ulikhet

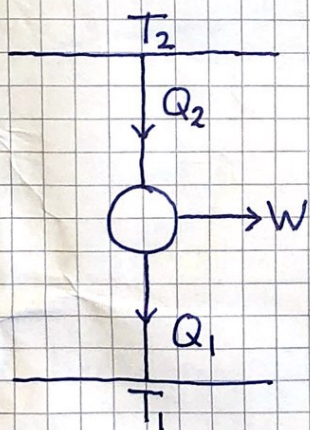
Vi fant for Carnotprosessen:



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

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

Dermed, for reelle prosesser der varme utveksles med to varmereservoar ved temp. T_1 og $T_2 > T_1$:



Pga 2. lov: $\eta < \eta_c$

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

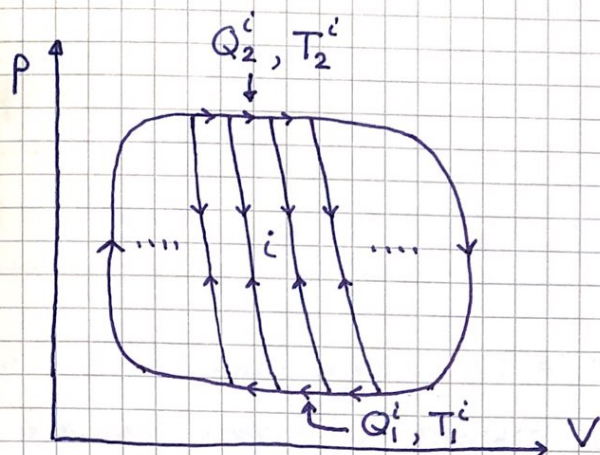
$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

Dermed, for enhver slik kretsprosess:

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

(32)

En vilkårlig kretsprosess kan betraktes som en sum av mange små kretsprosesser:



Indre adiabater gjennomløpes begge veier og kansellerer. Dermed er ytre kretsprosess lik summen av alle de små kretsprosessene.

Clausius' ulikhet: $\frac{Q_1^i}{T_1^i} + \frac{Q_2^i}{T_2^i} \leq 0$

$$\Rightarrow \sum_i \left\{ \frac{Q_1^i}{T_1^i} + \frac{Q_2^i}{T_2^i} \right\} \leq 0$$

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

Clausius' ulikhet for vilkårlig kretsprosess

Hvis kretsprosessen er reversibel:

$$\frac{Q_1^i}{T_1^i} + \frac{Q_2^i}{T_2^i} = 0$$

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

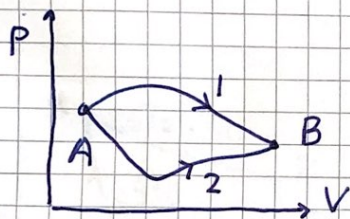
4.2 Entropi

(33)

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

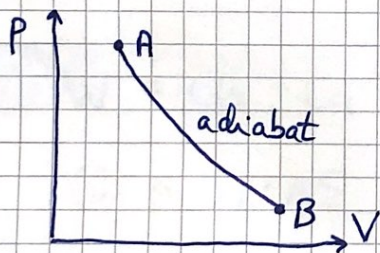
$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} ; \oint dS = 0 ; S = \text{entropi}$$

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



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

En reversibel adiabatisk prosess er isentropisk:



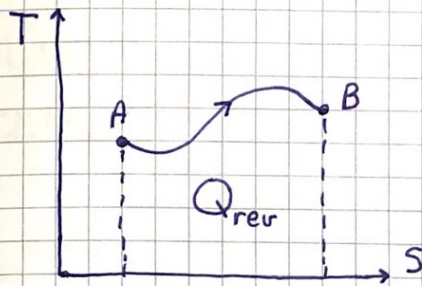
$$0 = dQ_{\text{rev}} = T dS \text{ langs hele den rev. adiabaten}$$

$$\Rightarrow S_B = S_A$$

For irreversible prosesser kan vi ikke sette $dQ/T = dS$. For irrev. adiabat er $\Delta Q = 0$, men $\Delta S \neq 0$. Skal senere vise at da er $\Delta S > 0$.

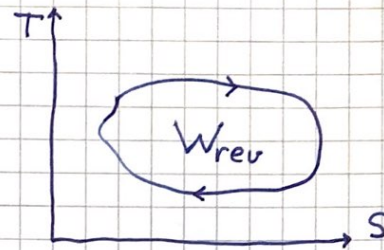
4.3 S-T-diagram

(34)



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

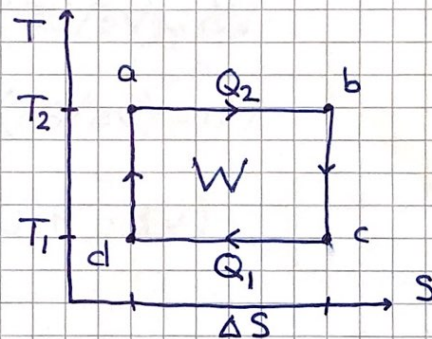
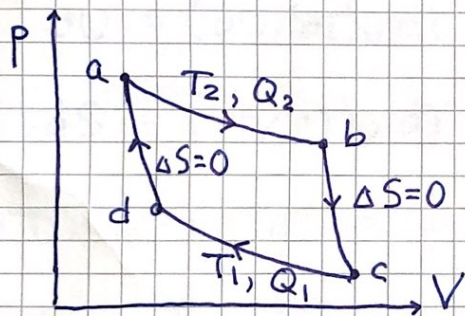
Kreisprozess:



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

(da $\oint dU = 0$)

Carnotprozessen; pV- vs TS-diagram:



$$W = Q_2 + Q_1 = (T_2 - T_1) \cdot \Delta S$$

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

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

4.4 Den termodynamiske identitet

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

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

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

Gjelder reversible prosesser. Her er det kun tilstandsfunksjoner!

$$\text{Eks: PCH 4.18 ; } (\partial U / \partial V)_T$$

Med T og V som variable i U og S :

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

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

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

Sett inn for dU :

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

Dermed:

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

Deriverer mhp hhv V og T :

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

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

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

Siden $\partial^2 S / \partial V \partial T = \partial^2 S / \partial T \partial V$ finner vi:

(36)

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

dvs

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

4.5 $C_p - C_v$

Fra før (s.18): $C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

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

Dvs at 2. lov og eksistensen av tilstandsfunksjonen S har gjort det mulig å knytte kalorimetriske størrelser, C_p og C_v , direkte til formen på tilstandsligningen, dvs $p(T)$ og $V(T)$, dvs termodyn. koeffisienter (s. 8-10).

Dette beviser ikke at C_p alltid er større enn C_v , siden $(\partial V / \partial T)_p$ ikke alltid er positiv. [H_2O mellom $0^\circ C$ og $4^\circ C$]

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

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

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

Eks: Ideell gass. $\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{nR}{V} = \frac{p}{T} \xrightarrow{4.18} \frac{\partial U}{\partial V} = 0 \Rightarrow U = U(T)$.

Det mikroskopiske argumentet (ingen vekselvirkn. mellom molekylene) er ikke nødvendig; 1. og 2. lov gir $U = U(T)$ direkte.

Videre er $\partial V / \partial p = -nRT/p^2$ slik at

$$C_p - C_v = -T (p/T)^2 (-nRT/p^2) = nR, \text{ som før.}$$

4.6 ΔS i reversible prosesser

(37)

Eks 1: Faseoverganger

$T = \text{konst.}$; $Q = L$ (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: $S(T, V)$

$$\text{TDI: } dS = T^{-1} (dU + p dV)$$

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

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V \text{ og } (\partial U / \partial V)_T = T(\partial p / \partial T)_V - p$$

får vi

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

Kjennskap om tilst.lign., dvs $p(T, V)$, og $C_V(T)$ gjør det nå mulig å regne ut $S(T, V)$ med integrasjon.

Eks 3: Ideell gass

Antar konstant C_V (men mer om $C_V(T)$ senere)

Når $\partial p / \partial T = nR/V$ slik at

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

Med en valgt referansetilstand (T_0, V_0) er:

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

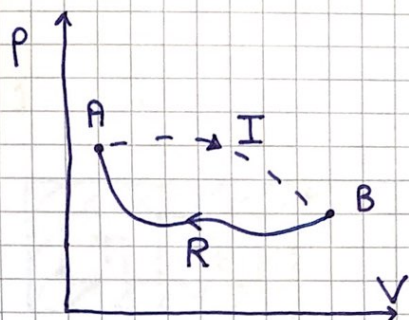
4.7 Prinsippet om entropiens økning

(38)

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

Generelt: $\Delta S \geq 0$ i et termisk isolert system

Bevis:



I: vilkårlig men varmeisolert prosess fra A til B; $\Delta Q = 0$

R: vilkårlig men reversibel prosess fra B til A

Clausius' ulikhet (s. 32): $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$

Dermed:

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

$\Rightarrow$ For den vilkårlige prosessen I i det termisk isolerte systemet: $\Delta S = S_B - S_A \geq 0$

1. og 2. lov oppsummet:

Universets energi er konstant,
dets entropi øker.

4.10 ΔS i irreversible prosesser

(39)

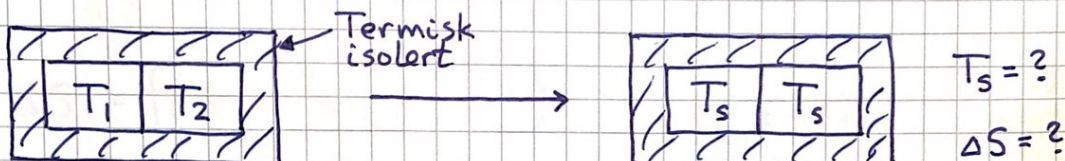


Kan ikke beregne ΔS direkte med

$$\left\{ \int_A^B \frac{dQ}{T} \right\}_I \text{ men vi kan bruke } \Delta S = \left\{ \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} \right\}_R$$

med $dQ_{rev}/T = dS = T^{-1}(dU + p dV) = C_V dT/T + (\partial p / \partial T)_V dV$

Eks1: Temp.utjeining mellom to identiske klosser



Løsning 1: Her er $\Delta V \approx 0$ så vi bruker $dS = C_V dT/T$ for en "tenkt" reversibel temp.utjeining for hver kloss. Med like klosser blir $|\Delta T| = |\Delta Q|/C_V$ like stor for de to klossene, og dermed $T_s = (T_1 + T_2)/2$

Entropi: Anta ref. tilstand med temp. T_0 og entropi $S_0 = S(T_0)$.

Starttilstand: $S_i = S_0 + C_V \ln(T_1/T_0) + C_V \ln(T_2/T_0)$
 $= S_0 + C_V \ln(T_1 T_2 / T_0^2)$

Slutt-tilstand: $S_s = S_0 + 2 C_V \ln(T_s/T_0)$
 $= S_0 + C_V \ln(T_s^2 / T_0^2)$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta S &= S_s - S_i = \ln(T_s^2 / T_1 T_2) \cdot C_V = C_V \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} \\ &= C_V \ln \frac{T_1^2 + T_2^2 - 2 T_1 T_2 + 4 T_1 T_2}{4 T_1 T_2} \\ &= C_V \ln \left[1 + (T_1 - T_2)^2 / 4 T_1 T_2 \right] > 0 \end{aligned}$$

Som ventet er $\Delta S > 0$: Varmer utveksles ved endelige temp. forskjeller; da er prosessen irreversibel.

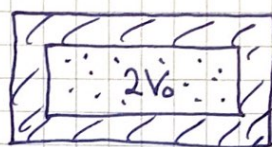
Reversible prosesser krever infinitesimale temp. forskjeller når varme utveksles.

Eks 2: Irreversibel utvidelse av ideell gass

(40)



Vegg
fiernes



$$\Delta T = ?$$

$$\Delta S = ?$$

Løsning 2: $Q=0$ (isoleret) og $W=0$ slik at $\Delta U=0$,
og dermed er $\Delta T=0$. Da kan vi bruke

$$dS = \frac{p dV}{T} = Nk_B \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int dS = Nk_B \int_{V_0}^{2V_0} \frac{dV}{V} = \underline{Nk_B \ln 2} \quad (> 0 \text{ som ventet})$$

4.11 Mikrofysisk tolkning av entropi

Mikrotilstand: N partikler med posisjoner $\vec{r}_i$ og impulser $\vec{p}_i$ ($i=1,2,\dots,N$). Mange variable.

Makrotilstand: Beskrives med noen få variable p, V, T .

Ω = antall ulike mikrotilstander som tilsvarer samme makrotilstand; alle med lik sannsynlighet $1/\Omega$.

[Opplagt (?) for ideell gass; plausibelt (?) for reelle systemer.]

Hvordan avhenger S av Ω ?

- S øker med Ω ; jf. f.eks. utvidelse av ideell gass, flere mulige mikrotilstander for N molekyler i volum $2V_0$ enn i volum V_0
- S er ekstensiv; jf. eks. med temp. utjevning



$$S = S_1 + S_2$$

$$\Omega_j = \# \text{ mikrotilst. i delsystem } j \quad (j=1,2)$$

$$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2 = \# \text{ mikrotilst. totalt}$$

Dermed: $S(\Omega) = S(\Omega_1 \circ \Omega_2) = S(\Omega_1) + S(\Omega_2)$

(41)

Dette gjelder for Logaritmer.

Enhet: $[S] = \text{J/K}$. Dessuten: $[k_B] = \text{J/K}$

Boltzmanns definisjon:

$$S = k_B \ln \Omega$$

Eks 1: Myntkast

$N=4$: $\Omega = 2^N = 16$ mikrotilstander, med lik sannsynlighet, $\frac{1}{16}$

$M = \#$ "mynt"; gir 5 makrotilstander:

$M=0, 4$: $\Omega_M = 1$, $P_M = 1/16$

$M=1, 3$: $\Omega_M = 4$, $P_M = 1/4$

$M=2$: $\Omega_M = 6$, $P_M = 3/8$ (mest sannsynlig)

$N \gg 1$:

$$\Omega_M = \binom{N}{M} = \frac{N!}{M!(N-M)!}$$

F.eks: Med $N=1000$, bestem $P(M=N/2) / P(M=N/2 + \sqrt{N})$!

Nyttig med Stirlings formel: ($n \gg 1$)

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

$$\Rightarrow S_{500}/k_B = \ln \Omega_{500} = \ln 1000! - \ln 500! - \ln 500!$$

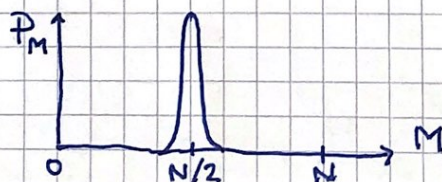
$$\approx 1000 \ln 1000 - 2 \cdot 500 \cdot \ln 500 = 693.147$$

$$S_{532}/k_B = \ln \Omega_{532} = \ln 1000! - \ln 532! - \ln 468!$$

$$\approx 1000 \ln 1000 - 532 \ln 532 - 468 \ln 468 = 691.098$$

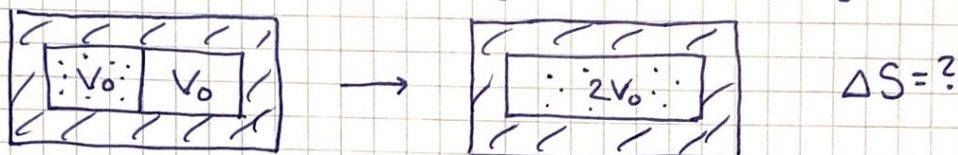
$$\Rightarrow P_{500}/P_{532} = \Omega_{500}/\Omega_{532} = e^{(S_{500}-S_{532})/k_B} \approx e^{2.05} \approx \underline{7.8}$$

Dvs: Smal sanns. fordeling med $\langle M \rangle = N/2$ og variasjoner (fluktuasjoner) av størrelsesorden $\sqrt{N}$.



Eks 2: Fri utvidelse av ideell gass med N molekyler

(42)



Løsning: Deler V_0 i M små delvolum $\Delta = V_0/M$. La gitt mikrotilstand spesifiseres ved hvilket delvolum hver partikkel befinner seg i. Dermed:

$$\Omega(V_0) = M^N; \quad \Omega(2V_0) = (2M)^N \quad \left[\text{Alle med lik sanns. for partikler uten vekselvirkning.} \right]$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta S &= S(2V_0) - S(V_0) = k_B \ln (2M)^N - k_B \ln M^N \\ &= k_B \ln 2^N = \underline{\underline{Nk_B \ln 2}} \end{aligned}$$

Som med termodynamikk s. 40.

Et kvantemekanisk system er i grunntilstanden, med lavest mulig energi, når $T \rightarrow 0$. Hvis grunntilstanden ikke er degenerert, dvs $\Omega = 1$, gir Boltzmanns definisjon

$$S(T \rightarrow 0) = k_B \ln 1 = 0$$

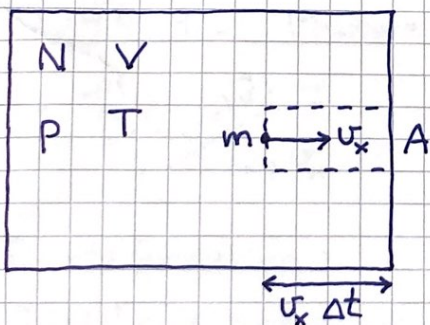
Kinetisk teori

43

9.1 Kinetisk gasteori; antagelser

- Lav tetthet, $V_{\text{molekyl}} \ll V/N = \text{tilgjengelig volum pr molekyl}$. Oppfylt ved normale betingelser:
 $V_{\text{molekyl}} \approx (3 \text{ \AA})^3$
 $V/N = k_B T / p \approx 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 / 10^5 \text{ m}^3 \approx (35 \text{ \AA})^3$
- Klassisk dynamikk med elastiske kollisjoner mot glatte vegger; impuls $\parallel$ veggen bevart i en kollisjon
- Isotropi: ingen foretrukne retninger

9.3 Trykk i ideell gass



$$N2: F_x = \Delta P_x / \Delta t$$

Trykk mot veggen:

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

Impuls overført fra gassmolekylene til A i løpet av Δt :

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

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

Molekylene har en fordeling av hastigheter, så vi må bruke midlere u_x^2 , dvs $\langle u_x^2 \rangle$.

Pga isotropi: $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$ (44)

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

Midlere translasjonsenergi pr molekyl: $\langle E_k^{\text{trans}} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$

Tilstandsligningen for ideell gass gir nå en mikroskopisk tolkning av temperatur: $p = N k_B T / V$

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

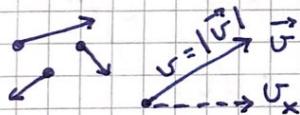
Dus at T er et mål på molekylene's midlere translasjonsenergi.

Eks: C_V for edelgasser. Atomære gasser, slik at

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

$$\Rightarrow C_V = \partial U / \partial T = \frac{3}{2} N k_B = \frac{3}{2} n R, \text{ i samsvar med eksp.}$$

9.2, 9.4, 9.5 Maxwells hastighetsfordeling



Fartsfordeling:

$f(v) dv$ = andel molekyler med fart mellom v og $v+dv$
 = sanns. for at gitt molekyl har fart ——— " ———

Komponentfordeling:

$g(v_x) dv_x$ = sanns. for at gitt molekyl har x-komp. av $\vec{v}$ i (v_x, 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 omkring $\vec{v}$

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

Isotropi $\Rightarrow F(\vec{v}) = F(v) \Rightarrow$ kulekoordin. hensiktsmessig: (45)

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

$F(v)$ integrert over alle retninger må gi $f(v)$:

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

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 statistisk uavhengige hastighetskomponenter, dvs

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

$$[\text{Jf. } P(3 \text{ sekser med 3 terninger)} = \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6}]$$

Her er jo $d^3v = dv_x dv_y dv_z$ slik at

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

Siden $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, fungerer bare "gauss-funksjoner":

$$g(v_x) = a e^{-bv_x^2}$$

Dette gir

$$F(v) = a^3 e^{-bv^2}$$

dvs isotrop, som forutsatt.

Normering samt $\langle v_x^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3 = k_B T / m$ fastlegger a, b :

$$\int_{-\infty}^\infty a e^{-bv_x^2} dv_x = 1 ; \int_{-\infty}^\infty v_x^2 a e^{-bv_x^2} dv_x = k_B T / m$$

Appendix B. Gaussintegraler

$$I_0 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-bx^2} dx = \sqrt{I_0^2} = \sqrt{\frac{\pi}{b}}, \text{ siden}$$

$$I_0^2 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-bx^2} dx \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2} dy = \iint e^{-br^2} dA ; dA = r d\varphi \cdot dr$$

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

$$I_1 = \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-bx^2} dx = 0 ; I_3 = I_5 = \dots = 0 \quad (\text{antisymm. integrand})$$

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

$$i_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-bx^2} dx$$

$$i_0 = \frac{1}{2} I_0, \quad i_2 = \frac{1}{2} I_2 \quad \text{osv.}$$

$$i_1 = \int_0^{\infty} x e^{-bx^2} dx = \frac{1}{2b} \quad (\text{jf. int. over } r \text{ i } I_0^2 \text{ ovenfor})$$

$$i_3 = -\frac{d}{db} i_1 = \frac{1}{2b^2}$$

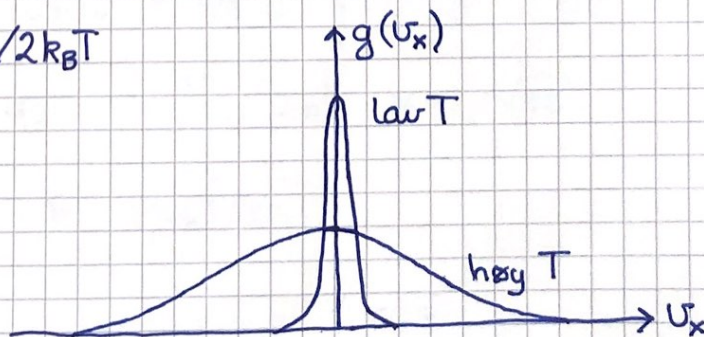
Dermed:

$$a \cdot \sqrt{\pi/b} = 1 \Rightarrow a = \sqrt{b/\pi} = \sqrt{m/2\pi k_B T}$$

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

Komponentfordelingen:

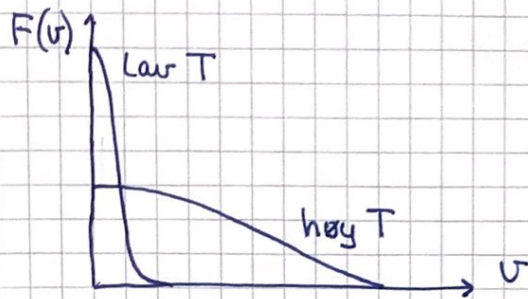
$$g(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv_x^2/2k_B T}$$



Hastighetsfordelingen:

(47)

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



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:

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

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

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

$$\langle v \rangle = \langle |\vec{v}| \rangle = \int_0^\infty v f(v) dv = 4\pi a^3 \int_0^\infty v^3 e^{-bv^2} dv$$

$$= 4\pi (b/\pi)^{3/2} \cdot \frac{1}{2b} = 4\pi (b/\pi)^{3/2} / 2b^2 = 2/\sqrt{\pi b}$$

$$= \sqrt{8k_B T/\pi m} \approx 1.60 \sqrt{k_B T/m}$$

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

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

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

Lydfarten:

$$u_{\text{lyd}} = \sqrt{\gamma k_B T/m} ; \quad \gamma = C_p/C_v$$

Toatomige gasser ($N_2, O_2, \dots$):

$$C_p = C_v + nR ; \quad C_v = \frac{5}{2} nR$$

$$\Rightarrow \gamma = 7/5 \quad \text{for luft (ved normale temp.)}$$

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

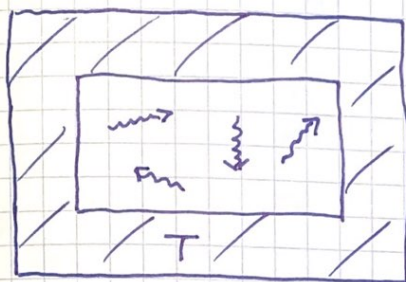
Lyd er forplantning av tetthetsvariasjoner, dvs molekylene bevegelse er involvert. Da må vi vel forvente at de ulike middelveiene (v_{rms} og $\langle v \rangle$) og u_s alle er av samme størrelsesorden som lydfarten.

6.1, 9.9 Stråling

(49)

Akselererte ladninger emitterer elektromagnetiske (EM) bølger, i følge Maxwells ligninger.

Ser på et hulrom i termisk likevekt med veggene:

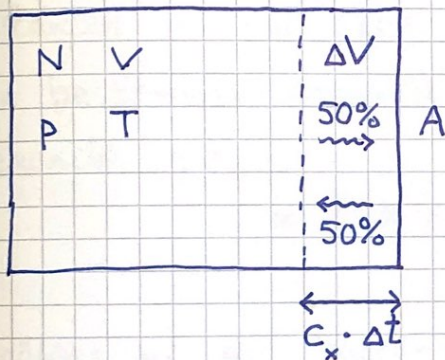


Hulrommet fylles med EM bølger og energi. Bølgene kolliderer med veggene og utøver et trykk.

Strålingsenergi i hulrommet: $U(T, V)$

Pr volumenhet: $u(T) = U/V$

Strålingstrykket:



N masseløse partikler (fotoner) i volumet V .
For relativistisk partikkel med energi E , masse m og impuls P :
 $E^2 = (mc^2)^2 + (Pc)^2$

Med $m=0$: $E = Pc$.

Indre energi for N fotoner: $U = N \langle E \rangle$

Som for massive partikler (s. 43):

Impuls overført fra fotongassen til veggene på tid Δt :

$$\Delta P_x = \frac{1}{2} N \cdot \frac{A c_x \Delta t}{V} \cdot 2 P_x \Rightarrow p = \frac{\langle \Delta P_x \rangle}{A \Delta t} = \frac{N}{V} \langle P_x c_x \rangle$$

$$\langle P_x c_x \rangle = \frac{1}{3} \langle \vec{P} \cdot \vec{c} \rangle = \frac{1}{3} \langle P \cdot c \rangle = \frac{1}{3} \langle E \rangle = \frac{1}{3} \cdot \frac{U}{N}$$

$$\Rightarrow p = \frac{1}{3} \frac{U}{V} = \frac{1}{3} u$$

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

(50)

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

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

Dermed:

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

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

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

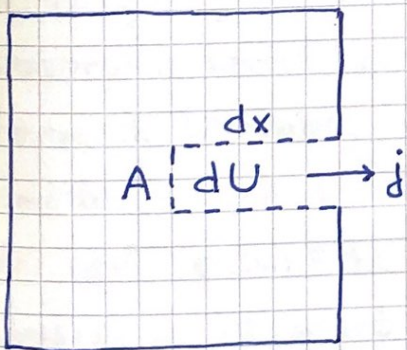
$$\Rightarrow \ln u = 4 \ln T + \text{konst.} = \ln T^4 + \ln \alpha$$

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

Konstanten α kan ikke fastlegges med kun termodynamikk.
Kan bestemmes empirisk. Kvantemekanikk og statistisk mekanikk gir

$$\alpha = \pi^2 k_B^4 / 15 \hbar^3 c^3 \quad (\hbar = h/2\pi)$$

Stråling ut av hulrommet, gjennom et lite hull i veggen:



$$dU = u \cdot dV = u \cdot A \cdot dx$$

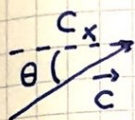
= strålingsenergi i volumet

dV like innenfor hullet;

50 % på vei mot høyre

$j \equiv \frac{\text{emittert effekt pr flateenhet}}{\text{intensitet}}$

$$\Rightarrow j = \frac{1}{2} \left\langle \frac{dU}{A dt} \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle \frac{u A dx}{A dt} \right\rangle = \frac{u}{2} \left\langle \frac{dx}{dt} \right\rangle = \frac{u}{2} \langle c_x \rangle$$



$$c_x = c \cos \theta ; \quad 0 \leq \theta \leq \pi/2 ; \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi \quad (51)$$

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

$$= \frac{c \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin \theta d\theta d\varphi}$$

Her er :

$$\int_0^{\pi/2} \sin \theta d\theta = \left| -\cos \theta \right|_0^{\pi/2} = 1$$

$$\int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta = \left| \frac{1}{2} \sin^2 \theta \right|_0^{\pi/2} = \frac{1}{2}$$

$$\Rightarrow \langle c_x \rangle = \frac{1}{2} c \quad \Rightarrow j = \frac{c}{4} \cdot u$$

$$\Rightarrow j(T) = \sigma \cdot T^4$$

$$\text{med } \sigma = \frac{c}{4} \alpha = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 h^3 c^2} \approx 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$$

Dette er Stefan-Boltzmanns lov for et såkalt svart legeme, som absorberer all innkommende stråling, for alle bølgelengder. Dvs, legemets absorpsjonsevne er $a(\lambda) = 1$. Når legemet er i termisk likevekt, må like mye strålingsenergi emitteres, for alle bølgelengder. Dvs, emisjonsevnen er også $e(\lambda) = 1$. Hulrommet med det lille hullet i vegg er et svart legeme: Stråling inn gjennom hullet absorberes av veggene før den slipper ut igjen. Reelle materialer har $e < 1$. Eks: Asfalt: $e = 0.97$. Aluminiumsfolie: $e = 0.04$. Da er $j(T) = e \cdot \sigma T^4$ (LAB!)

Plancks strålingslov:

(52)

$$u(T) = \int_0^{\infty} d\nu \frac{du}{d\nu} \quad ; \quad u(T) = \int_0^{\infty} d\lambda \frac{du}{d\lambda}$$

$\frac{du}{d\nu}$ = energitethet pr frekvensenhet ($\text{J}/\text{m}^3 \text{Hz}$)

$\frac{du}{d\lambda}$ = " " pr bølgelengdeenhet (J/m^4)

Frekvensfordelingen $du/d\nu$ kan utledes med

- Plancks kvantehypotese: EM stråling med frekvens ν har bare energiene $E_n = n \cdot h\nu$; $n = 0, 1, 2, \dots$
 h = Plancks konstant = $6.62607015 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
- Hulrom med stående bølger, f.eks. kubisk (enklest!) med volum $V = L^3$
- Sannsynlighet for energi E_n ved temperatur T prop. med Boltzmannfaktoren, dvs $p_n \sim \exp(-E_n/k_B T)$.
(Jf. Maxwells hastighetsfordeling, $F(v) \sim \exp(-E_k^{\text{trans}}/k_B T)$, $E_k^{\text{trans}} = mv^2/2$)

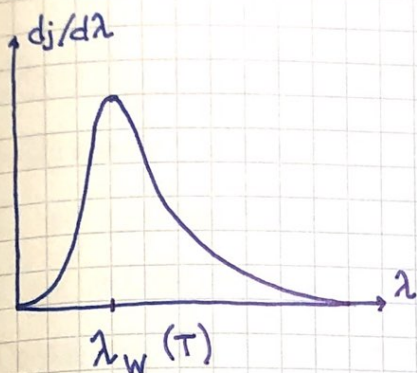
Resultat:

$$\frac{du}{d\nu} = \frac{8\pi h}{c^3} \cdot \frac{\nu^3}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} \quad ; \quad \frac{dj}{d\nu} = \frac{c}{4} \frac{du}{d\nu}$$

$$\frac{du}{d\lambda} = 8\pi h c \cdot \frac{\lambda^{-5}}{\exp(hc/\lambda k_B T) - 1} \quad ; \quad \frac{dj}{d\lambda} = \frac{c}{4} \frac{du}{d\lambda}$$

Har her brukt $c = \lambda \cdot \nu$, dvs $\nu = c/\lambda$, slik at

$$|du/d\lambda| = \frac{du}{d\nu} \cdot \left| \frac{d\nu}{d\lambda} \right| = \frac{du}{d\nu} \cdot \frac{c}{\lambda^2}$$



(53)

Maksimal $dj/d\lambda$ når

$$\frac{d}{d\lambda} \left(\frac{dj}{d\lambda} \right) = 0$$

ders for $\lambda_w(T) = 0.2014 hc/k_B T$

Wiens forskyvningslov: $\lambda_w \approx \frac{2.898 \text{ mm} \cdot \text{K}}{T}$

Eks: Solas overflate, $T \approx 6000 \text{ K}$

$$\Rightarrow \lambda_w \approx (3 \cdot 10^{-3} / 6 \cdot 10^3) \text{ m} = 500 \text{ nm} \quad (\text{grønt / blått})$$

Eks: Netto strålingsintensitet mellom parallelle plater med ulik temperatur

$$\begin{array}{c|c|c} T_1 & \begin{array}{c} \xrightarrow{\sigma T_1^4} \\ \xleftarrow{\sigma T_2^4} \end{array} & T_2 > T_1 \end{array} \quad j = \sigma(T_2^4 - T_1^4)$$

Hvis $\Delta T = T_2 - T_1$ er liten ($\Delta T \ll T_1 \approx T_2 \approx \langle T \rangle$), er

j prop. med ΔT : $j \approx \sigma \cdot 4 \langle T \rangle^3 \cdot \Delta T$

Med f.eks. $T_1 = 300 \text{ K}$ og $T_2 = 310 \text{ K}$: $\sigma(T_2^4 - T_1^4) = 64.37 \text{ W/m}^2$

mens $4\sigma \langle T \rangle^3 \Delta T = 64.35 \text{ W/m}^2$

Nettostråling mellom jordas overflate og en mørk himmel:

Klarvær gir nattehimmelen en mye lavere effektiv temperatur enn overskyet vær, ned mot $250 - 270 \text{ K}$.

Gir stort varmetap og lav temperatur, spesielt i åpent landskap.

Statistisk mekanikk

(54)

Boltzmann faktoren :

I et system med temp. T er sanns. for å finne en partikkel i en tilstand med energi E prop. med $\exp(-E/k_B T)$.

Dette er langt på vei begrunnet med Maxwells hastighetsfordeling.

En kort alternativ begrunnelse:

En gitt partikkel, i et isolert system med mange partikler og temp. T , kan være i to tilstander 1 og 2, med energi hhv E_1 og E_2 . Alle de andre partiklene utgjør da "omgivelsene" eller "reservoaret", og har energi U_1 og U_2 slik at

$$E_1 + U_1 = E_2 + U_2$$

pga energibevarelse. Reservoarets entropi S avhenger av den ene partikkelens tilstand; forskjellen er (med TDI)

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

Her er typisk $p \Delta V \ll \Delta U$: Selv om $\Delta V \approx (1 \text{ \AA})^3$ ved $p \approx 1 \text{ atm}$, er arbeidsleddet bare ca $10^5 \cdot 10^{-30} \text{ J}$, dvs ca 10^{-6} eV , mens $\Delta E \sim 1 \text{ eV}$ eller mer i atomer.

Dermed :

$$\Delta S \approx (U_2 - U_1)/T = (E_1 - E_2)/T$$

Med Boltzmanns def. $S = k_B \ln \Omega$ samt $P_n \sim \Omega_n$:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \frac{\exp(S_2/k_B)}{\exp(S_1/k_B)} = \frac{\exp(-E_2/k_B T)}{\exp(-E_1/k_B T)}$$

dvs $P(E) \sim \exp(-E/k_B T)$

Normering av sannsynlighet:

(55)

Med kontinuerlig energifunksjon $E(s)$:

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

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

$$\int dP(s) = 1 \quad (\text{integral over alle mulige verdier av } s)$$

Middelverdi av fysisk størrelse $A(s)$:

$$\langle A \rangle = \int A(s) dP(s) = \int A(s) dP(s) / \int dP(s)$$

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

Med diskrete energinivåer E_n :

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

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

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

Det klassiske ekuipartisjonsprinsippet (EPP):

Enhver frihetsgrad, dvs uavhengig variabel, som inngår kvadratisk i energifunksjonen bidrar med $\frac{1}{2} k_B T$ til indre energi pr partikkel.

Og vi har faktisk allerede bevist EPP, med Boltzmann-faktor og gaussintegraler på plass: Anta $E(s) = cs^2$ med vilkårlig konstant c . Da er (se s. 46):

$$\langle E \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} cs^2 e^{-cs^2/k_B T} ds}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-cs^2/k_B T} ds} = \frac{c\sqrt{\pi}/2 (c/k_B T)^{3/2}}{\sqrt{\pi}/(c/k_B T)^{1/2}} = \frac{1}{2} k_B T$$

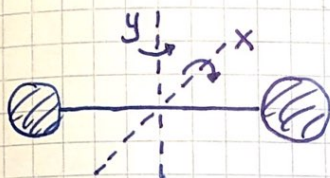
C_V for gasser og krystaller:

(56)

Toatomig gass (N_2 , O_2 ...):

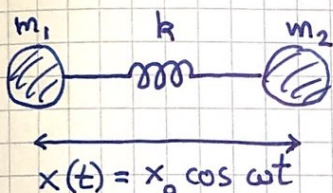
$$E_k^{\text{trans}} = \frac{1}{2} M v^2 = \frac{1}{2} M (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \Rightarrow 3 \text{ kvadr. frihetsgr.}$$

$\Rightarrow$ bidrag $3 \cdot \frac{1}{2} k_B T$ til indre energi pr molekyl



$$E_k^{\text{rot}} = \frac{1}{2} I (\omega_x^2 + \omega_y^2); I_x = I_y = I; I_z = 0$$

$\Rightarrow$ bidrag $2 \cdot \frac{1}{2} k_B T$ pr molekyl



$$E^{\text{vib}} = E_k^{\text{vib}} + E_p^{\text{vib}} = \frac{1}{2} \mu \dot{x}^2 + \frac{1}{2} k x^2$$

$$[\mu = \text{reduceret masse}; \mu^{-1} = m_1^{-1} + m_2^{-1}; \omega = \sqrt{k/\mu}]$$

$\Rightarrow$ bidrag $2 \cdot \frac{1}{2} k_B T$ pr molekyl

$$\begin{aligned} \text{EPP} &\Rightarrow U = \frac{7}{2} N k_B T \Rightarrow C_V/N = \frac{7}{2} k_B \\ \text{Exp: } C_V/N &= \frac{5}{2} k_B \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \text{EPP} &\Rightarrow U = \frac{7}{2} N k_B T \Rightarrow C_V/N = \frac{7}{2} k_B \\ \text{Exp: } C_V/N &= \frac{5}{2} k_B \end{aligned}} \right\} !!$$

Harmonisk oscillator med kvantemekanikk:

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

Midlere vibrasjonsenergi pr molekyl ved temp. T:

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

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

Felles faktor $\exp(-\hbar \omega/2k_B T)$ kan forkortes.

Innfører $x = \exp(-\hbar \omega/k_B T)$ og $\tilde{Z} = \sqrt{x} \cdot Z$

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

$$\Rightarrow \langle n \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n n x^n = (1-x) \times \frac{d}{dx} \sum_n x^n = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{x^{-1}-1} \quad (57)$$

$$= \left\{ \exp(\hbar\omega/k_B T) - 1 \right\}^{-1}$$

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

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

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

$$k_B T \ll \hbar\omega \Rightarrow C_V^{vib}/N \approx 0$$

F. eks. N_2 : $\hbar\omega \approx 0.29 \text{ eV} \gg k_B T \approx 0.025 \text{ eV}$ ved 300 K

$$\Rightarrow C_V/N = \frac{5}{2} k_B \quad \text{i tråd med exp.}$$

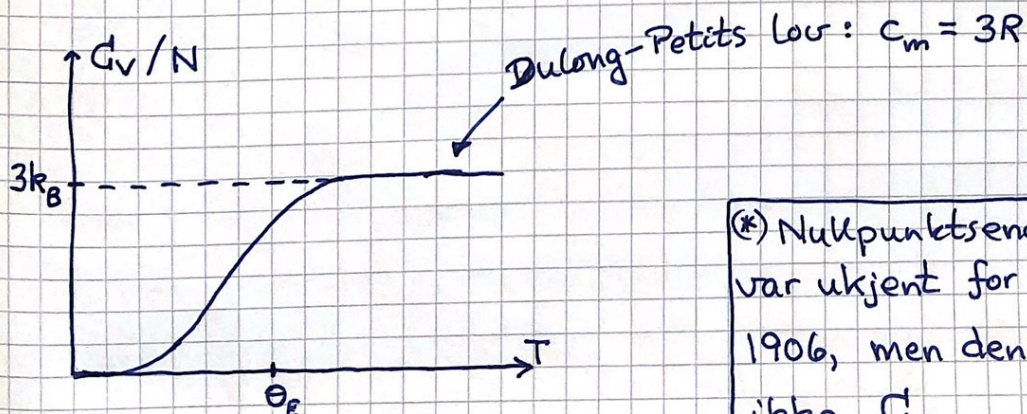
Einsteins modell for C_V ($\approx C_p$) for krystaller:

Hvert atom tilsvare 3 (pga 3 dimensjoner) uavh. harm. osc.

hver med energi $E_n = n \cdot \hbar\omega$ ($n=0,1,2,\dots$).^(*) Dermed:

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

med Einstein-temp. $\Theta_E = \hbar\omega/k_B$ som varierer med type materiale.



(*) Nullpunktsenergien $\frac{1}{2} \hbar\omega$ var ukjent for Einstein i 1906, men den påvirker ikke C_V .

5. Termodynamiske potensialer og relasjoner

(58)

Termodynamiske potensialer er tilstandsfunksjoner som er ulike former for energi. Fra før:

$$U = \text{indre energi} ; C_V = (\partial U / \partial T)_V$$

$$H = U + pV = \text{entalpi} ; C_P = (\partial H / \partial T)_P$$

5.1 Helmholtz fri energi F

$$F = U - TS$$

$$\Rightarrow dF = \underbrace{dU - TdS}_{-p dV} - S dT = -p dV - S dT$$

dvs at V og T er de naturlige variable for F ,

og i prosesser ved konstante V og T er F konstant

Eks: Hva er dF i en isoterm prosess?

Løsn: $dT = 0 \Rightarrow dF = -p dV = \text{arbeid utført på systemet, siden } +p dV \text{ er arbeid utført av systemet}$

Med $F = F(V, T)$:

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

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

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

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

Eks: Entropi for hulromsstråling

Fra før: $p = \frac{1}{3} u = \frac{1}{3} \alpha T^4$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{4}{3} \alpha T^3$$

S er ekstensiv, dvs prop. med V

$$\Rightarrow S(V, T) = \frac{4}{3} \alpha V T^3$$

En isentropisk prosess med fotongass: $VT^3 = \text{konstant}$

Eks: Bruk $U = \langle E \rangle$ til å vise at $Z = e^{-\beta F}$; $\beta = \frac{1}{k_B T}$

Løsn: Vi antar $Z = e^{-\beta F}$ og viser at da er $U = \langle E \rangle$.

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

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

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

$$\Rightarrow U = F + \beta \left(\frac{\partial F}{\partial \beta} \right)_V = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \sum_n e^{-\beta E_n} \right\}$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} = \langle E \rangle \quad (\text{OK!})$$

Eks: Uttrykk p og S ved Z

Løsn:

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

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

5.2 Gibbs fri energi G

(60)

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

$$\begin{aligned} \Rightarrow dG &= dU - TdS - SdT + p dV + V dp \\ &= -SdT + V dp \quad (\text{pga TDI, } dU - TdS + p dV = 0) \end{aligned}$$

dvs T og p er de naturlige variable for G ,
 og i prosesser ved konstante T og p er G konstant

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

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

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

Siden

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \quad \text{blir}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad [\text{en relasjon som blir nyttig litt senere}]$$

G og termodynamisk likevekt:

Fra før: I et isolert system i termodynamisk likevekt er S maksimal.

Skal vise: I et system som ikke er isolert er G minimal når systemet har oppnådd likevekt med omgivelsene.

Via spontane prosesser går systemet mot likevekt inntil G er minimert.

Anta omgivelser i likevekt ved konst. p_0 og T_0 . (61)

$$\text{Pga 2. lov: } \underset{\substack{\uparrow \\ \text{system}}}{\Delta S} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{omgivelser}}}{\Delta S_0} \geq 0$$

Siden omgivelsene er i likevekt:

$$W = p_0 \Delta V = \text{arbeid p\aa omgivelsene}$$

$$-Q = T_0 \Delta S_0 = \text{varme tilf\oort omgivelsene}$$

$$\text{1. lov: } Q = \Delta U + W$$

$$\text{Dermed: } \Delta U + T_0 \Delta S_0 + p_0 \Delta V = 0$$

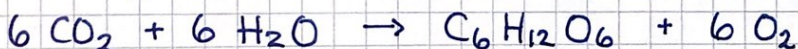
$$\begin{aligned} \Delta S_0 &\geq -\Delta S \\ \Rightarrow \Delta U - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V &\leq 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p_0, T_0 \text{ konst.} \\ \Rightarrow \Delta (U - T_0 S + p_0 V) &\leq 0 \end{aligned}$$

dvs $\Delta G \leq 0$ og G er minimal ved gitt ytre trykk og temperatur.

Eks 1: G\aa r fotosyntesen spontant?

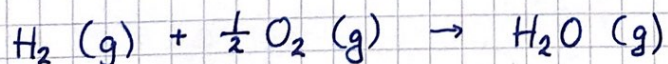
L\o sn 1: Vi regner ut ΔG for reaksjonen



Fra f.eks. cheméo.com, ved 1 bar og 25°C :

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	Glukose	$\text{O}_2(\text{g})$
$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)	-394	-229	-794	0

$\Delta_f G^\circ$: Gibbs free energy of formation, fra elementene i sin standardtilstand. F.eks:

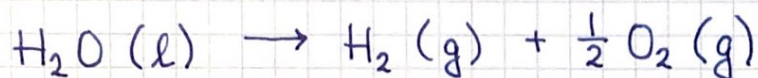
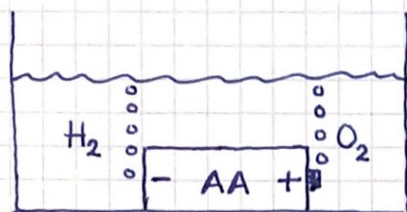


$$\text{Fotosyntesen: } \Delta G_{\text{rxn}} = \{-794 + 6 \cdot (394 + 229)\} \text{ kJ/mol} = 2944 \text{ kJ/mol}$$

G\aa r ikke spontant, energi m\aa tilf\o res i form av fotoner.

Eks 2: Elektrolyse av vann

(62)



Pr mol H_2O :

$$\Delta_f H^\circ = -286 \text{ kJ} \quad \text{for } \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

$$\Delta_f H^\circ = 0 \quad \text{for } \text{H}_2(\text{g}) \text{ og } \text{O}_2(\text{g})$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{rxn}} H^\circ = 286 \text{ kJ}$$

Standard entropier:

$$S_{\text{H}_2\text{O}} = 70 \text{ J/K} ; S_{\text{H}_2} = 131 \text{ J/K} ; S_{\text{O}_2} = 205 \text{ J/K}$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{rxn}} S = (131 + \frac{1}{2} \cdot 205 - 70) \text{ J/K} \approx 163 \text{ J/K}$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{rxn}} G = \Delta_{\text{rxn}} H - T \Delta_{\text{rxn}} S$$

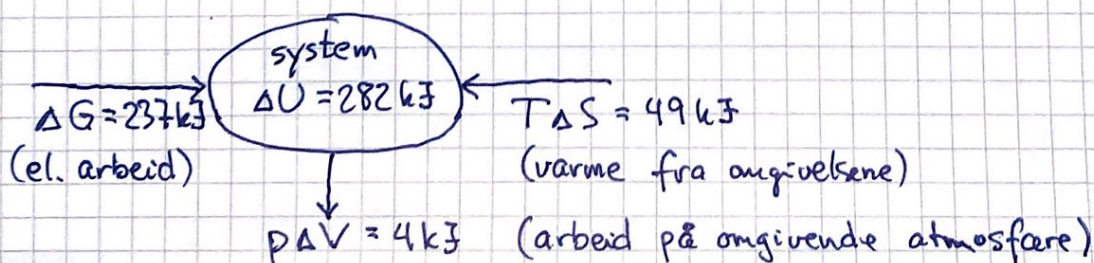
$$= 286 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot 163 \text{ J/K} = 237 \text{ kJ}$$

Det dannes $\frac{3}{2}$ mol gass pr mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Rightarrow p \Delta V_{\text{rxn}} = \frac{3}{2} RT \approx \frac{3}{2} \cdot 8.3 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 298 \text{ K} \approx 4 \text{ kJ}$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{rxn}} U = \Delta_{\text{rxn}} G + T \Delta_{\text{rxn}} S - p \Delta V_{\text{rxn}}$$

$$= 237 \text{ kJ} + 49 \text{ kJ} - 4 \text{ kJ} = 282 \text{ kJ}$$



5.3 Maksimalt arbeid : Eksergi

(63)

Av praktisk interesse : Hva er maksimalt arbeid $W_{\max}$, utover arbeidet $p_0 \Delta V$ mot det omgivende trykket, et system kan utføre i omgivelser med gitt trykk p_0 og temperatur T_0 ?

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

$$\Delta S_{\text{tot}} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{system}}}{\Delta S} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{omgivelser}}}{\Delta S_0} = 0$$

1. lov for systemet:

$$Q = \Delta U + p_0 \Delta V + W_{\max}$$

Som s. 61 :

$$-Q = T_0 \Delta S_0 = \text{varme tilført omgivelsene}$$

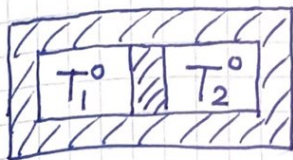
$$\Rightarrow \Delta S = -\Delta S_0 = Q/T_0 \quad \Rightarrow Q = T_0 \Delta S$$

Dermed :

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

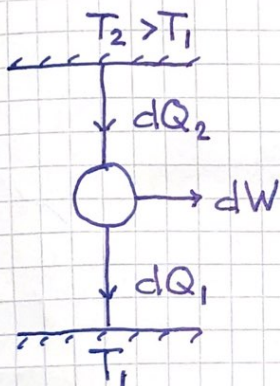
Eks: Reversibel temperaturutjevning

(64)



Hvor mye arbeid kan vi få ut ved å la de to identiske klossene komme til likevekt med hverandre?

Løsn: Vi kan ikke la varme flyte direkte fra varm til kald kloss (som s. 39). Det vil være en irreversibel prosess, der arbeid ikke tas ut av systemet. Vi lar heller systemet drive en varmekraftmaskin, i en reversibel prosess der de to klossene fungerer som to endelige varmereservoarer, med stadig mindre temperaturforskjell:



$$dS_1 = \frac{dQ_1}{T_1} = \frac{C dT_1}{T_1} = C d \ln T_1$$

$$dS_2 = \frac{dQ_2}{T_2} = \frac{C dT_2}{T_2} = C d \ln T_2$$

Reversibel prosess

$$\Rightarrow dS_1 + dS_2 = 0$$

$$\Rightarrow C \{d \ln T_1 + d \ln T_2\} = C d \ln (T_1 T_2) = 0$$

$$\Rightarrow T_1 \cdot T_2 = \text{konst.} = T_1^\circ \cdot T_2^\circ$$

$$\Rightarrow \text{felles slutt-temperatur } T_s = \sqrt{T_1^\circ \cdot T_2^\circ}$$

Eksergi (=Maksimalt arbeid):

$$\begin{aligned} W_{\max} &= -\int_0^s dQ_2 - \int_0^s dQ_1 = -\int_{T_2^\circ}^{T_s} C dT_2 - \int_{T_1^\circ}^{T_s} C dT_1 \\ &= C \cdot \{-2T_s + T_1^\circ + T_2^\circ\} \end{aligned}$$

$$= C \{-2\sqrt{T_1^\circ T_2^\circ} + \sqrt{T_1^\circ}^2 + \sqrt{T_2^\circ}^2\} = C \{\sqrt{T_2^\circ} - \sqrt{T_1^\circ}\}^2 > 0$$

($W_{\max}$ = netto varme som forlater de to klossene)

5.4 Maxwellrelasjonene

(65)

$$U ; H = U + pV ; F = U - TS ; G = U + pV - TS$$

Differensialer :

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

Naturlige variable :

$$U(S, V)$$

$$H(S, p)$$

$$F(T, V)$$

$$G(T, p)$$

Alle på samme form :

$$\underset{\text{potensialet}}{df} = u \underset{\substack{\uparrow \\ \text{naturlige} \\ \text{variable}}}{dx} + v \underset{\substack{\uparrow \\ \text{naturlige} \\ \text{variable}}}{dy}$$

$$\text{Da er } u = (\partial f / \partial x)_y \quad \text{og} \quad v = (\partial f / \partial y)_x$$

$$\text{og dermed } (\partial u / \partial y)_x = (\partial v / \partial x)_y$$

som er Maxwellrelasjonene.

$$\text{F.eks: } T = (\partial U / \partial S)_V \quad \text{og} \quad p = -(\partial U / \partial V)_S$$

$$\Rightarrow (\partial T / \partial V)_S = -(\partial p / \partial S)_V$$

Med utgangspunkt i $U(S, V)$ og $dU = TdS - pdV$ kan H , F og G begrunnes med et ønske om variabelskifte, og dette oppnår vi med en

Legendretransformasjon: Vi får $g(u, y)$ med

$$g = f - u \cdot x, \quad \text{for da er}$$

$$dg = df - u dx - x du = v dy - x du, \quad \text{ders}$$

$$g = g(u, y) \quad \text{med} \quad x = -\partial g / \partial u \quad \text{og} \quad v = \partial g / \partial y.$$

Anvendt på H , F og G :

(66)

Oppnår $H(S, p)$ med $H = U - (-p) \cdot V$:

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

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

Oppnår $F(T, V)$ med $F = U - T \cdot S$:

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

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

Oppnår $G(p, T)$ med $G = F - (-p) \cdot V$

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

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

5.5 Joule - Thomson - koeffisienten

Kap. 2.11: $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$ og vi må ha $\mu_{JT} > 0$
for å få $\Delta T < 0$ ved trykkfall gjennom dysen,
slik at varmpumpa/kjøleskapet virker som den/det skal.
Med syklisk regel,

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

har vi

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

Med p og T som variable innfører vi $G = H - TS$,
dvs $H = G + TS$.

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad (67)$$

Fra s. 60: $(\partial G / \partial p)_T = V$; $(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$

$$\Rightarrow \mu_{JT} = \frac{V}{C_p} (T \cdot \alpha_V - 1) \quad ; \quad \alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

som kan regnes ut fra tilstandsligningen.

Eks: Ideell gass, $\alpha_V = 1/T \Rightarrow \mu_{JT} = 0$

van der Waals tilstandsligning (J.D. van der Waals; NP1910)

Gir kvalitativ beskrivelse av gass-væske likevekter og faseoverganger.

Justerer ideell gass tilstandsligning

$$pV = RT$$

for $n = 1$ mol, for å ta hensyn til:

(i) Molekylenees størrelse. Anta at 1 mol okkuperer et volum b . Da må V erstattes med $V-b$, dvs tilgjengelig volum for et gitt molekyl.

$$p = RT / (V-b)$$

(ii) En svak tiltrekkende kraft mellom (nøytrale) molekyler. Kraften avtar med økende avstand mellom molekylerne, dvs med økende volum V .

N molekyler tiltrekkes av $N-1 \approx N$ molekyler slik at reduksjonen i indre energi blir proporsjonal med N^2/V . Dette gir et bidrag til trykket i fluidet, som uten tilførsel av varme, dvs $dS=0$, kan bestemmes fra TDI, $0 = dU + p dV$, dvs

$$p = -(\partial U / \partial V)_S \approx -\frac{\partial}{\partial V} (-1/V) = -1/V^2. \text{ Dermed:}$$

$$\underline{p = RT / (V-b) - a / V^2}$$

som er van der Waals tilstandsligning for $n=1$ mol. (68)

For n mol:

$$p = nRT/(V-nb) - an^2/V^2$$

$$\text{Enheter: } [b] = \text{m}^3/\text{mol}; \quad [a] = \text{Pa} \cdot \text{m}^6/\text{mol}^2$$

$$\begin{aligned} \text{Vi ønsker \& bestemme } \mu_{JT} &= C_p^{-1} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right) \\ &= C_p^{-1} \left[T \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p^{-1} - V \right] \end{aligned}$$

Med $n=1$ mol gir vdW

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

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

$$\Rightarrow \mu_{JT} = C_p^{-1} \left[\frac{RT}{V-b} - \frac{2a(V-b)}{V^3} - V \right]$$

Inversjonskurven $p(T)$ som gir $\mu_{JT} = 0$ skiller omr\adene i pT -diagrammet som gir avkj\aeling ($\mu_{JT} > 0$) og oppvarming ($\mu_{JT} < 0$).

$$\mu_{JT} = 0 \Rightarrow \frac{RT}{V-b} - \frac{2a(V-b)}{V^3} = \frac{RT}{V}$$

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

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

$$\Rightarrow V = b / \left(1 - \sqrt{RbT/2a} \right)$$

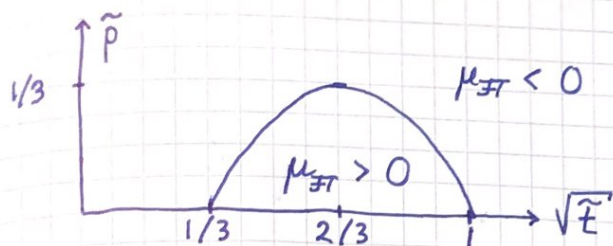
som innsatt i $p = RT/(V-b) - a/V^2$ gir [se s.78 H22 for detaljer]

$$p(T) = \frac{a}{b^2} \left\{ -3T/T_0 + 4\sqrt{T/T_0} - 1 \right\}; \quad T_0 = 2a/Rb$$

eller, med $p_0 = a/b^2$ og dimensjonsl\aelse st\orrelser

$$\tilde{p} = p/p_0 \text{ og } \tilde{T} = T/T_0: \quad \tilde{p} = -3\tilde{T} + 4\sqrt{\tilde{T}} - 1$$

(69)



$$\tilde{p} = p/p_0$$

$$\tilde{T} = T/T_0$$

$$p_0 = a/b^2, \quad T_0 = 2a/Rb$$

Eks: R-134a ($C_2H_2F_4$)

$$a \approx 1.0 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6, \quad b \approx 9.6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$\Rightarrow p_0 \approx 109 \text{ MPa}, \quad T_0 \approx 2500 \text{ K}$$

Lab: $p \approx 1 \text{ MPa}$, $T \approx 297 \text{ K}$ (v/inngang dyse)

$$\Rightarrow \tilde{p} \approx 0.01, \quad \sqrt{\tilde{T}} \approx 0.34$$

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_{\text{dyse}} = \frac{22.5 \text{ K}}{7.5 \text{ bar}} = 3.0 \text{ K/bar}$$

Mer om vdW tilst.lign. i forb. med faseoverganger.

6.2 Magnetiske systemer

Vi betrakter fast stoff med atomære (evt. molekulære) magnetiske dipoler med dipolmoment $\vec{m}$.

Kan da typisk neglisjere $p dV$ -arbeid. Men arbeid utføres når magn. dipoler endrer retning i et ytre magnetfelt.

Fra elmag:

$$E_p = -\vec{m} \cdot \vec{B}_0 = -\vec{m} \cdot \mu_0 \vec{H} = \text{pot. energi for dipol med moment } \vec{m} \text{ i ytre felt } \vec{B}_0.$$

$$\vec{H} = \vec{B}_0 / \mu_0 = \text{H-feltet; også kalt magnetfeltet}$$

μ_0 = vakuumpermeabiliteten

$$\text{Enheter: } [m] = \text{A m}^2, \quad [B_0] = \text{T}, \quad [H] = \text{A/m}$$

Systemets totale magn. dipolmoment: $\vec{M} = \sum_i \vec{m}_i$

(70)

Arbeid utført på omgivelsene av homogent system når $\vec{M}$ endres til $\vec{M} + d\vec{M}$: [se s.2 i øving 7]

$$dW = -\mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M} = -\mu_0 H dM \quad (\text{som regel er } \vec{M} \parallel \vec{H})$$

TDI blir: $TdS = dU - \mu_0 H dM$

$\Rightarrow$ Ulike relasjoner utledet med $p dV$ -arbeid kan oversettes til magnetiske system ved å la $p \rightarrow -\mu_0 H$ og $V \rightarrow M$. Tilstandsligninger må nå bli på formen $f(H, M, T) = 0$.

[Øving 7: Adiabatisk demagnetisering]

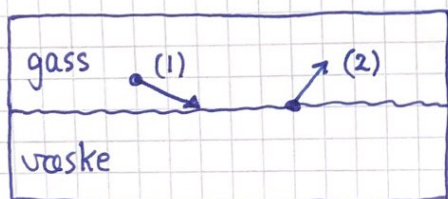
7. Materielt åpne systemer

7.1 Kjemisk potensial

Mekanisk og termisk kontakt gir utveksling av arbeid og varme mellom system og omgivelser.

Nå skal vi i tillegg tillate utveksling av partikler.

Eks 1: Gass-væske faselikerekt



Med væskefasen som system:

(1) Kondensasjon, $dN > 0$

(2) Fordamping, $dN < 0$

Eks 2: Kjemiske reaksjoner

(71)



Antar først en type partikler :

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

$$\mu = (\partial U / \partial N)_{S,V} = \text{kjemisk potensial}$$

= energi pr partikkel som tilføres ($dN > 0$) eller fjernes ($dN < 0$) fra systemet, når S og V holdes konstant

Som regel mest hensiktsmessig med p og T som variable, så vi bruker G i stedet for U :

$$G = U + pV - TS$$

$$dG = \underbrace{dU + p dV - T dS}_{= \mu dN} + V dp - S dT$$

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

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

Med flere typer partikler:

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

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

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

U, V, S er ekstensive størrelser

$\Rightarrow G = U + pV - TS$ er også ekstensiv

Med en type partikler har vi da:

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

der $g(p, T)$ er Gibbs fri energi pr partikkel.

$$\Rightarrow \mu = (\partial G / \partial N)_{p, T} = G/N = g(p, T)$$

Dvs at μ er intensiv.

Med $c > 1$ komponenter:

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

dvs alle N_i økes med samme faktor λ . Da er

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

Dvs, de kjemiske potensialene avhenger av andelen av de ulike komponentene, dvs molbrøkene

$$x_i = \frac{N_i}{N} = \frac{N_i}{\sum_{k=1}^c N_k} = \frac{n_i}{\sum_{k=1}^c n_k} \quad (i = 1, 2, \dots, c)$$

Da $\sum_{i=1}^c x_i = 1$, er det $c-1$ uavhengige molbrøker

Dvs, $\mu_i = \mu_i(p, T, x_1, x_2, \dots, x_c) \quad (i = 1, 2, \dots, c)$
er funksjoner av p, T og $c-1$ uavh. molbrøker.

7.2 Likevektsbetingelser

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

I motsatt fall:

- Massestrøm fra høy mot lav p
- Varmestrøm fra høy mot lav T
- Omfordeling av partikler fra høy mot lav μ_i , inntil G er minimal

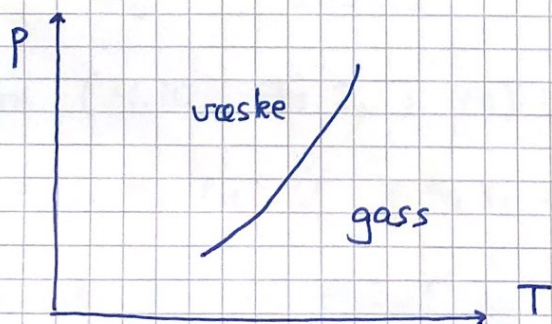
Eks: Gass-væske likevekt for H_2O

gass			
μ_g	p	T	
μ_v	p	T	
væske			

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

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

Skal senere vise at denne ligningen fastlegger damptrykk-kurven:



7.3 (4.10) Ideelle blandinger

(74)

Anvendelser:

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

Før blanding:

V_1	V_2	...	V_c
N_1	N_2		N_c

Etter blanding:

$$\begin{aligned} V &= \sum_{i=1}^c V_i \\ N &= \sum_{i=1}^c N_i \end{aligned}$$

V_i antar ideelle gasser. (Fungerer bra også for reelle blandinger.)

Da er felles p og T uendret etter blanding, og $U = \sum_{i=1}^c U_i$ (partikler uten vekselvirkning) og $V = \sum_{i=1}^c V_i$ uendret.

$\Rightarrow$ Bare entropien endres ved blanding:

$$\text{Før: } G_o = U + pV - TS_o = \sum_{i=1}^c G_{oi} = \sum_{i=1}^c \mu_i^o N_i$$

$$\text{Etter: } G = U + pV - TS$$

$$\text{Blandingsentropi: } \Delta S_{\text{mix}} = S - S_o$$

$$\Rightarrow G = G_o - T \Delta S_{\text{mix}}$$

Fra før (4.10, Eks 2, s. 40):

$$\Delta S_i = N_i k_B \ln \frac{V}{V_i} = N_i k_B \ln \frac{N}{N_i} = -N_i k_B \ln x_i$$

der vi brukte at $pV_i = N_i k_B T$ og $pV = N k_B T$, samt $x_i = N_i / N$.

Dermed:

$$G = G_o - T \Delta S_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^c N_i (\mu_i^o + k_B T \ln x_i)$$

Kjemisk potensial for komponent i i blandingen: (75)

$$\begin{aligned}\mu_i &= \partial G / \partial N_i = \mu_i^\circ + k_B T \ln x_i + \sum_j N_j k_B T \cdot \frac{1}{(N_j/N)} \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\frac{N_j}{N} \right) \\ &= \text{---}''\text{---} + N k_B T \frac{\partial}{\partial N_i} \frac{\sum_j N_j}{N} \\ &= \text{---}''\text{---} + N k_B T \cdot 0\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{\mu_i = \mu_i^\circ + k_B T \ln x_i \quad ; \quad x_i = N_i/N}$$

7.4 Kjemiske likevekter

Generelt: reaktanter $\rightleftharpoons$ produkter

F. eks: $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ (Haber-Bosch-prosessen)

For gitt p og T har vi termodynamisk likevekt når G er minimal (s. 81):

$$dG = V dp - S dT + \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i \quad \xrightarrow[\frac{dT=0}{dp=0}]{} \sum_i \mu_i dN_i = 0$$

$$\text{F. eks: } -\mu(N_2) - 3\mu(H_2) + 2\mu(NH_3) = 0$$

Notasjon:

$\nu_j = \Delta N_j$ pr reaksjon (mot høyre) = støkiometriske tall

X_j = molekyltype j

$$\text{Reaksjonsligning: } \sum_j \nu_j X_j = 0$$

$$\text{Likevektsbetingelse: } \sum_j \nu_j \mu_j = 0 \quad (\text{eksakt resultat})$$

$$\text{Antar ideell blanding: } \sum_j \nu_j (\mu_j^\circ + k_B T \ln x_j) = 0$$

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

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

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

Guldberg - Waages
massevirkningslov (1864)
(Law of mass action)

(76)

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

For Haber-Bosch-prosessen ved 298.15 K og 1 bar:

$$\Delta G_f^\circ = 0 \text{ for } N_2 \text{ og } H_2 ; \Delta G_f^\circ = -16.4 \text{ kJ/mol for } NH_3$$

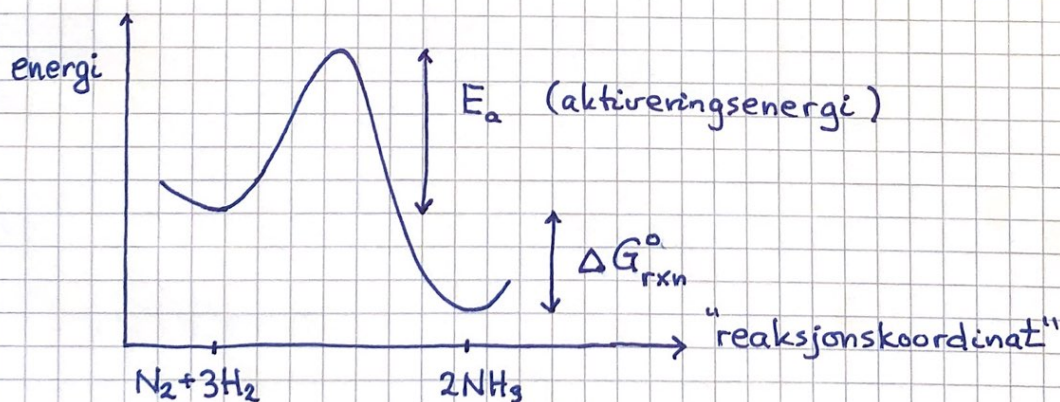
(engineeringtoolbox.com)

$$\begin{aligned} \Rightarrow \sum_j \nu_j \mu_j^\circ &= \sum_j \nu_j G_{0j} / N_A = \sum_j \nu_j \Delta G_{fj}^\circ / N_A \\ &= (-32.8 \text{ kJ/mol}) / N_A \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow K &= \exp \left\{ (+32.8 \text{ kJ/mol}) / (8.314 \cdot 298.15 \text{ J/mol}) \right\} \\ &= \underline{5.58 \cdot 10^5} \quad (\text{der vi brukte } N_A k_B = R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot K) \end{aligned}$$

Dus, $x^2(NH_3) / x(N_2) \cdot x^3(H_2) = 5.58 \cdot 10^5$, som viser at denne likevekten er sterkt forskjøvet mot høyre.

Merk at verdien av K ikke sier noe om reaksjonshastigheten.



8. Faselikevekter

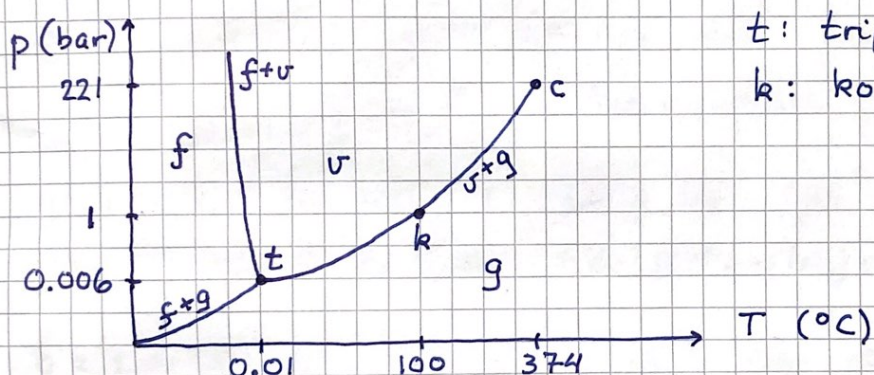
En fase er et homogent system, evt. en homogen del av et system.

Eksempler:

- Ren gass
- Ren væske
- Gassblanding
- Væskeblanding
- Fast stoff

Fasediagram: Oversikt over hvilke faser vi har i likevekt, typisk for ulike verdier av to variable, f.eks. p og T .

Eks: H_2O



c : kritisk punkt

t : trippelpunkt

k : kokepunkt

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: Damptrykket p_k er like stort som det omgivende trykket, gjerne ca 1 bar.

8.1 Gibbs faseregul

(78)

Anta et rent stoff ($c=1$) med q faser i likevekt.

Da er kjemisk potensial like stort i alle faser:

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_q$$

dvs

$$N_L = q-1 \text{ ligninger}$$

Termodynamiske variable: p og T

dvs

$$N_V = 2 \text{ variable}$$

Må ha $N_L \leq N_V$ for å ha en løsning

$$\Rightarrow q-1 \leq 2 \quad \Rightarrow q \leq 3$$

Antall frihetsgrader: $f = N_V - N_L = 2 - (q-1) = 3 - q$

$q=3$: $f=0$. $N_L=2$ ligninger som fastlegger både p og T . Trippelpunktet p_t, T_t .

$q=2$: $f=1$. $N_L=1$ ligning som gir $p(T)$ når T er gitt. Koeksistenslinjene.

$q=1$: $f=2$. $N_L=0$. p og T kan variere uavhengig av hverandre. Enfase-områdene i (p, T) -diagrammet.

Med $c > 1$ komponenter:

$c \cdot (q-1)$ ligninger: $\mu_{1i} = \mu_{2i} = \dots = \mu_{qi}$ ($i=1, \dots, c$)

$2 + (c-1) \cdot q$ variable: p, T og $c-1$ molbrøker i hver fase

$$\Rightarrow f = 2 + (c-1)q - c(q-1) = 2 + c - q \text{ frihetsgrader}$$

8.2, 8.3 Clapeyrons ligning

(79)

Langs koeksistenslinjene:

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

L = latent varme, T = temperatur og ΔV = volumendringen i faseovergangen.

Bevis:

- Likevekt mellom to faser for gitt p og T når $\mu_1 = \mu_2$
- For N molekyler i hver fase er $G_1 = G_2$, fordi $G = \mu \cdot N$
- Da er $dG_1 = dG_2$ når vi går fra (p, T) til $(p+dp, T+dT)$ langs koeksistenslinjen, dvs

$$V_1 dp - S_1 dT = V_2 dp - S_2 dT$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$$

- $S_2 - S_1 = L/T$ og $V_2 - V_1 = \Delta V$ gir nå

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

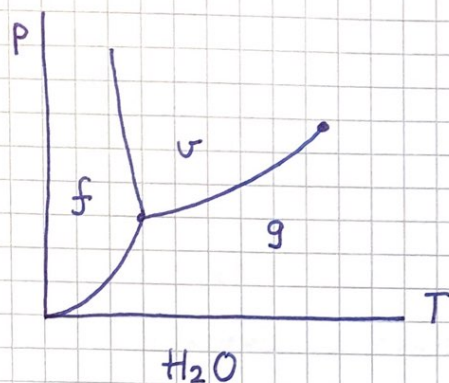
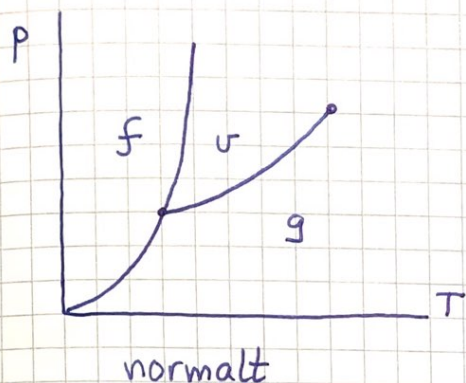
Fordampingskurven og sublimasjonskurven:

$$L > 0 \text{ og } \Delta V > 0 \Rightarrow dp/dT > 0$$

Smeltekurven:

$L > 0$ og ΔV liten; som regel $\Delta V > 0$, men for H_2O er $\Delta V < 0$ ved smelting av is

$\Rightarrow$ bratt smeltekurve $p(T)$, normalt med $dp/dT > 0$, men for H_2O er $dp/dT < 0$



Bra antagelser når den ene fasen er gass:

- $\Delta V \approx V_g$ (da $V_g \gg V_v$ og V_f)
- $V_g \approx nRT/p$ (ideell gass)
- $L \approx \text{konstant}$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{L \cdot p}{nRT^2} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{l}{R} \frac{dT}{T^2} ; l = \frac{L}{n}$$

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

med (p_0, T_0) som valgt/kjent referanse

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

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

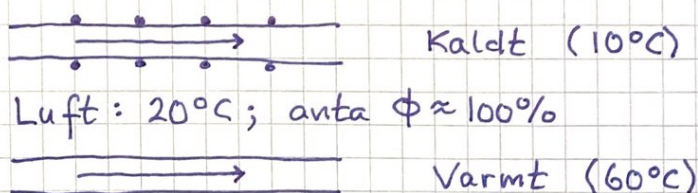
$$\text{Trippelpunktet} : p_0 = 612 \text{ Pa}, T_0 = 273.16 \text{ K}$$

$$\text{Relativ luftfuktighet: } \phi = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p(T)} \cdot 100\%$$

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ = det faktiske partialtrykket av H₂O

$p(T)$ = metningstrykket = det maksimale damptrykket ved aktuell temp. T

Eks 1: Kondens på vannrør



$p(60^{\circ}\text{C}) > p(20^{\circ}\text{C}) > p(10^{\circ}\text{C}) \Rightarrow$ kondens på kaldtvannsrøret

Eks 2: Tørr vinterluft

Uteluft ved -10°C og $\phi_u \approx 100\%$ strømmes inn og varmes opp til $+20^{\circ}\text{C}$. Hva blir ϕ_i ?

Løsn 2: $\phi_i = 100\% \cdot p(263\text{ K}) / p(293\text{ K})$

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

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

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

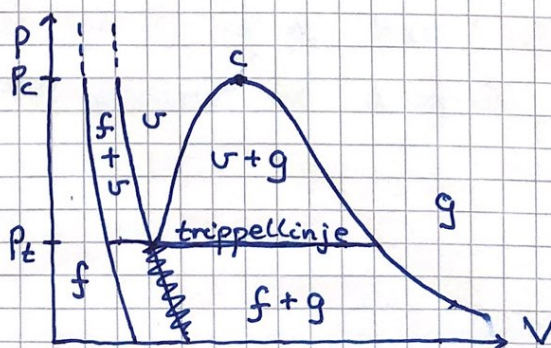
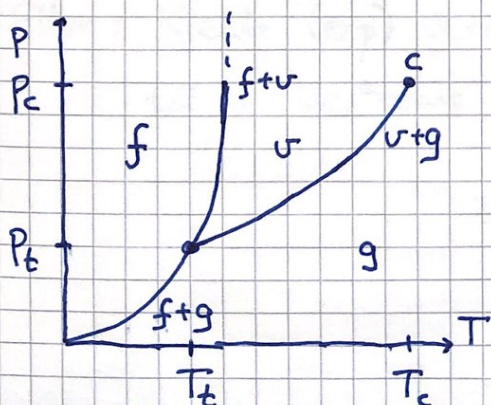
8.4, 8.5 Fasediagram i 3D. Kritisk punkt.

Koeksistenskurvene $p(T)$ "utvides" til

koeksistensflater $p(V, T)$. Se f.eks. wikipedia.

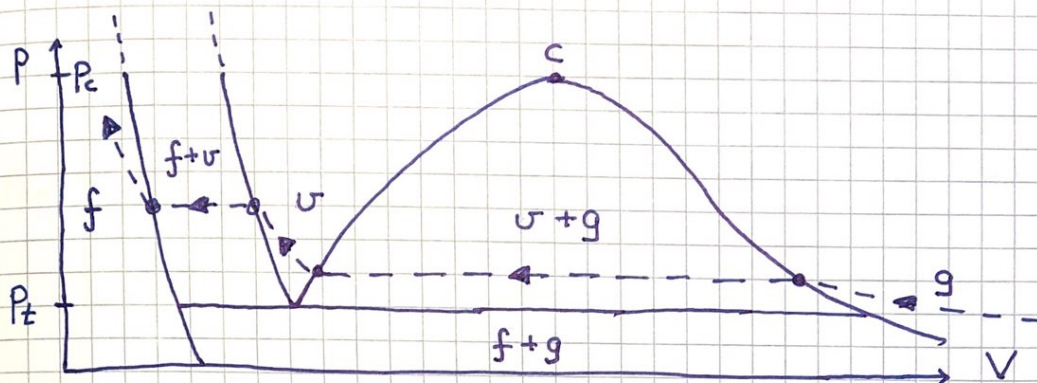
Projeksjonen på (p, V) -planet gir et

supplerende bilde av hvor vi har de ulike fasene.



Isoterm, $T_c < T < T_c$, $g \rightarrow v \rightarrow f$:

(82)

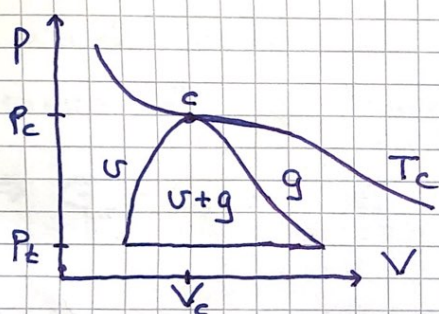


Kritisk punkt :

Kritisk isoterm har sadelpunkt

i kritisk punkt :

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



Med van der Waals tilstandslign. (for $n=1$ mol) :

$$p(V, T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

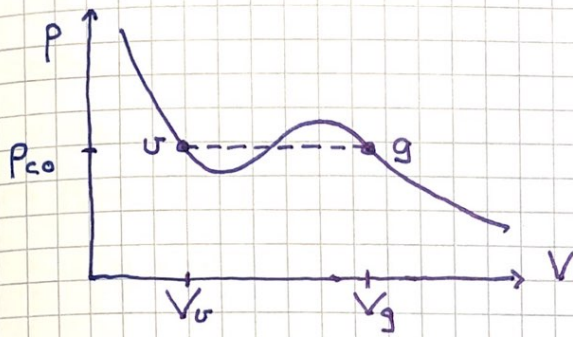
som sammen med $\partial p / \partial V = 0$ og $\partial^2 p / \partial V^2 = 0$ fastlegger alle tre kritiske variable :

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} ; p_c = \frac{a}{27b^2} ; V_c = 3b$$

Eller : Kjente (exp) verdier for T_c og p_c kan brukes til å bestemme vdW-parametrene a og b .

vdW isoterm for $T < T_c$:

(83)



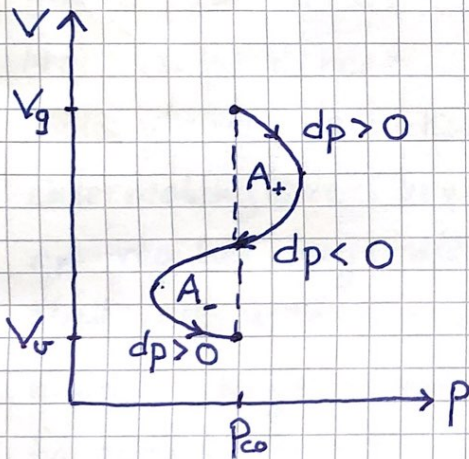
p_{co} = koeksistenstrykket
for gass-væske likevekten

vdW $p(V)$ feil mellom r og g : $dp/dV > 0$ er ufysisk

Maxwells konstruksjon for å fastlegge p_{co} :

Likerekt mellom gass og væske $\Rightarrow G_r = G_g$ langs stiplet kurve fra g (kun gass) til r (kun væske)

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



$$\int_g^r V dp = 0$$

når $A_+ = A_-$

8.6-8.8 Faselikevekter for tynne oppløsninger

Litt løst stoff (f.eks salt) påvirker faselikevekten for løsemiddelet (f.eks vann):

- Damptrykket reduseres
- Kokepunktet blir høyere
- Frysepunktet blir lavere

Kvalitativt; med vann + salt som eksempel:

Tilsats av salt gir litt færre vannmolekyler i overflaten. Litt færre vannmolekyler fordampes ved en gitt temperatur, slik at damptrykket blir litt mindre.

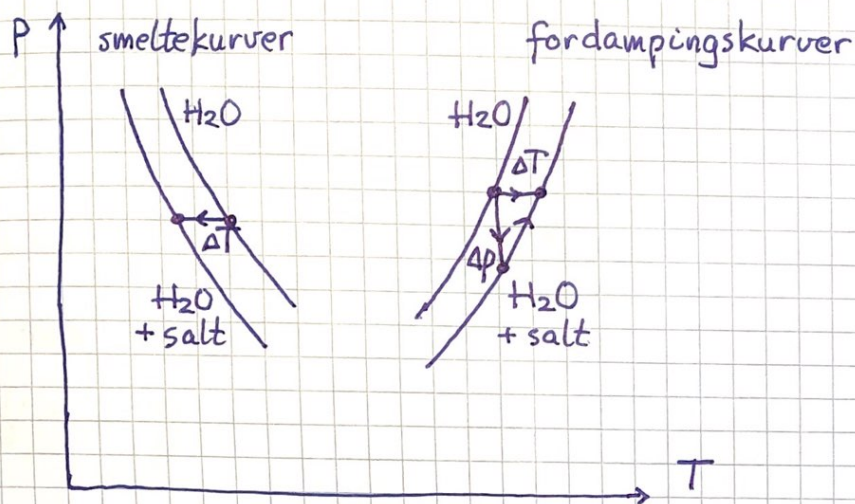
Vannet koker når damptrykket er like stort som det omgivende atmosfæretrykket. Hvis damptrykket ved 100°C er litt redusert, må temperaturen økes litt for å få vann + salt til å koke.

Når temp. i rent vann senkes til 0°C , er molekylene kinetiske energi så lav at de svake intermolekylære kreftene sørger for at det dannes en regulær krystallstruktur; vannet fryser til is. Med litt salt i vannet (f.eks. Na^{+} og Cl^{-} -ioner) hindres krystalldannelsen. Temp. må senkes for å få dannet is. Velkjent! Jf. sjøvann vs ferskvann, og salting av veier om vinteren.

For kvantitative sammenhenger må utgangspunktet være at i likevekt er kjemisk potensial for et gitt stoff like stort overalt.

Kvalitativt i (p,T)-diagrammet; H₂O

(85)



Vi antar:

- Bare litt løst stoff: $x_s \ll 1$, $x = 1 - x_s \approx 1$ (molbrøker)
- Ideell blanding: $\mu = \mu_o + k_B T \ln x$
- Løst stoff bare i væskefasen, dvs ikke flyktig

ren gassfase	
$x^r = 1$	$x_s^r = 0$
$x \approx 1$	$x_s \ll 1$
væskeblanding	

Før tilsats: $\mu_o(p_o, T_o) = \mu_o^r(p_o, T_o)$

Etter tilsats: $\underbrace{\mu(p, T, x)}_{\text{væskefasen}} = \underbrace{\mu_o^r(p, T)}_{\text{gassfasen}}$

$x_s \ll 1 \Rightarrow$ små endringer Δp og/eller ΔT

$\Rightarrow$ Vi kan rekkeutvikle til 1.orden (Linearisere)
i de små størrelsene x_s , Δp og ΔT

Væskefasen :

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

Lineariserer :

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

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

Siden $\mu_0 = G/N$ og $dG = V dp - S dT$: (s. 72 og s. 60)

$$\frac{\partial \mu_0}{\partial p} = \frac{V_0}{N} = v_0 \quad ; \quad \frac{\partial \mu_0}{\partial T} = -\frac{S_0}{N} = -s_0$$

$$\Rightarrow \mu(p, T, x) = \mu_0(p_0, T_0) + v_0 \Delta p - s_0 \Delta T - k_B T_0 x_s$$

Gassfasen :

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

Dermed, med likevektsbetingelsene s. 85 :

$$v_0 \Delta p - s_0 \Delta T - k_B T_0 x_s = v_g \Delta p - s_g \Delta T$$

Damptrykknedsettelse, ved gitt temp. T_0 ($\Delta T = 0$) :

Antar $v_g \gg v_0$ og ideell gass $\Rightarrow v_g - v_0 \approx v_g = V_g/N = k_B T_0/p_0$

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

Kokepunktforhøyelse, ved gitt trykk p_0 ($\Delta p = 0$) :

$$s_g - s_0 = \Delta S_f/N = L_f/T_0 N = n \cdot l_f/T_0 n N_A = \underline{l_f/T_0 N_A}$$

$$\text{og } s_g - s_0 = k_B T_0 x_s / \Delta T = \underline{RT_0 x_s / \Delta T N_A}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{RT_0}{l_f} \cdot x_s}$$

l_f = molar fordampingsvarme

Fryse-/Smeltepunktnedsettelse:

(87)

Antar at den faste fasen er ren. Kan da ganske enkelt bruke resultatet for kokepunktforhøyelse, med

$$l_f \rightarrow l_{frys} = -l_{sm} = -\text{molar smeltevarme}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\Delta T}{T_0} = - \frac{RT_0}{l_{sm}} \cdot X_s}$$

Typisk er $l_f \gg l_{sm}$ (H_2O : 2272 vs 335 J/g)

$\Rightarrow$ Frysepunktreduksjon større effekt enn kokepunktforhøyelse
(selv om $T_0^f > T_0^{sm}$)

Eks 1: Midlere saltinnhold i havet er 35 g/L, stort sett NaCl (58.44 g/mol). Hva er midlere frysepunkt? $l_{sm}^{H_2O} = 6 \text{ kJ/mol}$

Løsning: H_2O : 1000 g/L, 18 g/mol $\Rightarrow 55.6 \text{ mol/L}$

NaCl: 0.6 mol/L $\Rightarrow 2 \cdot 0.6 \text{ mol ioner pr L}$

$$\Rightarrow X_s = 2 \cdot 0.6 / (55.6 + 2 \cdot 0.6) = 0.021$$

$$\Rightarrow \Delta T = -RT_0^2 X_s / l_{sm} = (-8.314 \cdot 273^2 \cdot 0.021 / 6000) \text{ K} = -2.2 \text{ K}$$

$$\Rightarrow T_{sm} = -2.2^\circ \text{C}$$

Eks 2: Koking av egg på toppen av Galdhøpiggen.

Fra s. 8: $p(z) = p(0) \cdot \exp(-z/H)$ med $H = RT/mg \approx 8.2 \text{ km}$

med $T = 280 \text{ K}$ og $m = 29 \text{ g/mol}$. Gir lufttrykk 0.74 atm

i høyde $z = 2.47 \text{ km}$. Tilsats av salt til ione-molbrøk

$X_s = |\Delta p/p(0)| = 0.26$ vil redusere damptrykket ved 100°C

til 0.74 atm slik at eggene får koke ved 100°C , men det

betyr mer enn 400 g/L, i lys av eksempel 1. Uten tilsetning

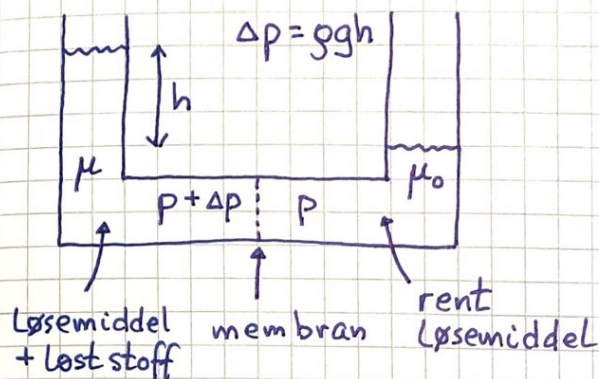
av salt vil vannet koke ved en lavere temperatur, som kan

estimeres med Clapeyrons ligning $\Delta p/\Delta T \approx l_f \cdot p/RT^2$, dvs

$$\Delta T \approx RT^2 \Delta p / l_f p \approx -8 \text{ K (med } l_f = 40 \text{ kJ/mol og } T = 373 \text{ K)}, \text{ dvs ca } 92^\circ \text{C.}$$

8.11 Osmose

(88)



En semipermeabel (halvgjennomtrengelig) membran slipper løsemiddelet gjennom, men ikke det løste stoffet (molbrøk x_s)

Kvalitativt: Med likt trykk på begge sider vil flere løsemiddel-molekyler passere membranen mot venstre enn mot høyre. Likerekt når trykkøkningen Δp i løsningen kompenserer for forskjellen i løsemiddelkonsentrasjon.

Kvantitativt: Likerekt for løsemiddelet når

$$\mu(p + \Delta p, T, x_s) = \mu_0(p, T)$$

Ideell blanding og linearisering gir

$$\begin{aligned} \mu(p + \Delta p, T, x_s) &= \mu_0(p + \Delta p, T) + k_B T \ln(1 - x_s) \\ &= \mu_0(p, T) + \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial p}\right)_T}_{= V/N} \Delta p - k_B T x_s \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{V}{N} \Delta p = k_B T x_s ; \quad x_s = \frac{N_s}{N} = \frac{n \cdot N_A}{N} = \frac{n \cdot R / k_B}{N}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta p = \frac{n R T}{V}}$$

van't Hoffs lov for osmotisk trykk med n mol løst stoff i volum V ved temp. T

Øving 9: Ferskvannsproduksjon ved omvendt osmose av saltvann
Saltkraftverk der elver renner ut i saltvann
Celler og cellevegger

10. Varmetransport og diffusjon

(89)

Temperaturforskjeller $\Rightarrow$ varmetransport

Konsentrasjonsforskjeller $\Rightarrow$ diffusjon

Mekanismer for varmeoverføring:

- Stråling [6.1, 9.9 ; s. 49-53 og 59 ; Lab 2]
- Konveksjon
- Varmeledning

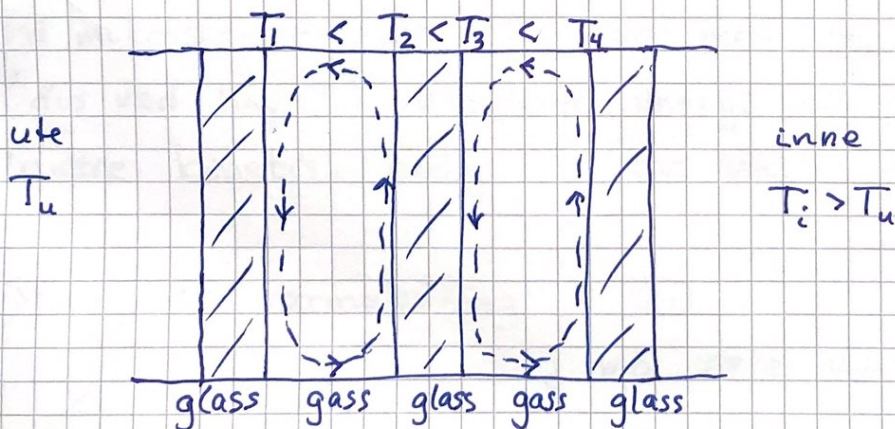
Konveksjon

Varmeoverføring pga strømming.

Eks 1: Vind øker varmetapet til, stadig ny, kald luft.

Eks 2: Isolerruter

Flerlags vindu med gass (f.eks. argon) mellom glassene.



Gass med høyere temp. og lavere tetthet ved 2 og 4 stiger opp mens gass med lavere temp. og høyere tetthet ved 1 og 3 faller ned. Nettoeffekt ved slik sirkulasjon er varmeoverføring, som grovt sett er prop. med temp.forskjellene $T_2 - T_1$ og $T_4 - T_3$.

Empiriske varmeovergangstall α :

(90)

$$j = \alpha \cdot \Delta T$$

$$[j] = \text{W/m}^2 \Rightarrow [\alpha] = \text{W/m}^2\text{K}$$

ΔT = temp. forskjell mellom en materialoverflate og et fluid (f.eks. luft ute eller inne)

Middelevrdier "over tid" :

$$\alpha_{\text{ute}} \approx 25 \text{ W/m}^2\text{K}$$

$$\alpha_{\text{inne}} \approx 6 \text{ W/m}^2\text{K}$$

Brukes f.eks. i byggebransjen.

10.3, 10.4 Varmeledning

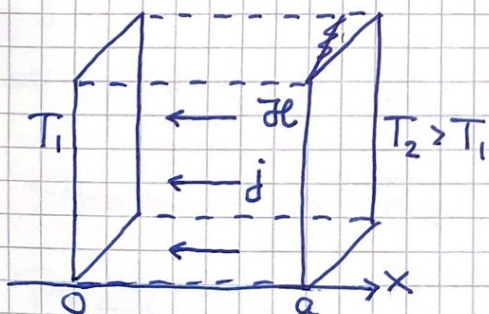
Empirisk : $\boxed{\vec{j} = -\kappa \nabla T}$ Fouriers lov

$\vec{j}$ = overført varme pr flate- og tidsenhet (W/m^2)

κ = materialets varmeledningsevne ($\text{W/K}\cdot\text{m}$)

På mikroskopisk nivå: Partikler med høy kinetisk energi (dvs ved høy T) overfører energi til partikler med lavere kinetisk energi (dvs ved lavere T).

Stasjonær varmelledning i 1D:



j må være uavhengig av x

$\Rightarrow \nabla T$ er konstant

$$\Rightarrow \frac{dT}{dx} = \frac{T_2 - T_1}{a}$$

$$\Rightarrow j = -\frac{\kappa}{a} (T_2 - T_1)$$

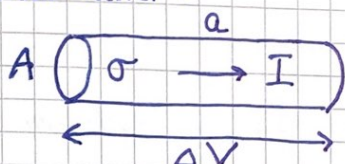
Noen tallverdier for κ (W/Km):

(91)

	Luft	"Glava"	Vann	Is	Glass	Tr�	Stål	Al	Diamant
κ	0.026	0.035	0.61	2.2	ca 1	ca 0.15	45	237	2000

Ohms lov: $\vec{j} = \sigma \vec{E} = -\sigma \nabla V$
 Fourniers lov: $\vec{j} = -\kappa \nabla T$ } $\Rightarrow$ Tilsvarende ligninger for el.str m og varmest m!

Elektrisk motstand:



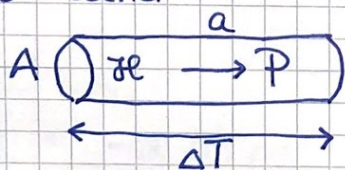
σ = el. ledningsevne

$j = I/A$ = str mtetthet; $I = \frac{dQ}{dt}$; Q = ladning

$j = \sigma E$ og $\Delta V = E \cdot a \Rightarrow j = \sigma \Delta V / a$

$\Rightarrow \Delta V = R \cdot I$ med $R = a / \sigma A$; $[R] = \frac{V}{A} (= \Omega)$

Varmemotstand:



κ = varmeledningsevne

$j = P/A$ = varmest rmetetthet; $P = \frac{dQ}{dt}$; Q = varme

$j = \kappa \Delta T / a$

$\Rightarrow \Delta T = R_Q \cdot P$ med varmemotstand $R_Q = a / \kappa A$; $[R_Q] = K/W$

Seriekobling: $R_Q = R_Q^{(1)} + R_Q^{(2)} + \dots$

Parallellkobling: $\frac{1}{R_Q} = \frac{1}{R_Q^{(1)}} + \frac{1}{R_Q^{(2)}} + \dots$

(evt $G_Q = G_Q^{(1)} + G_Q^{(2)} + \dots$; $G_Q = \kappa A / a$ = varmekonduktans)

Eks: Yttervegg; reisverk

-18°C	tre	glava	tre	+22°C
ute	3cm	20cm	3cm	inne

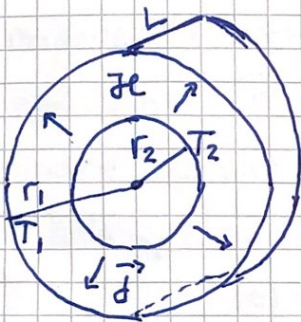
Seriekobling: $R_Q = [2 \cdot 0.03 / 0.15 \cdot 1 + 0.20 / 0.035 \cdot 1] \frac{K}{W} = 6.1 \frac{K}{W}$

for $1m^2$ vegg $\Rightarrow P = \Delta T / R_Q = 6.5 W$ pr m^2 vegg

$\Delta T_{glava} = P \cdot R_Q^{glava} = 6.54 W \cdot 5.71 K/W = 37 K$

$\Delta T_{tre} = 3 K$

Sylindersymmetri: [Øv. 10 nr 5]



$T(r_1) = T_1$; $T(r_2) = T_2$

$\nabla T = \hat{r} dT/dr$; $\vec{j} = \hat{r} j(r)$

Ved stasjonær varmeledning: Like mye varme pr tidsenhet gjennom enhver sylinderflate med $r_2 < r < r_1$, lengde L og dermed areal $A(r) = 2\pi r \cdot L$

$\Rightarrow j(r) = P/A$; $P = \dot{Q} = \frac{dQ}{dt}$ og $j(r) = -\kappa dT/dr$

$\Rightarrow P/2\pi r L = -\kappa dT/dr \Rightarrow \frac{P}{L} \cdot \frac{dr}{r} = -2\pi \kappa dT$

$\Rightarrow \frac{P}{L} = \frac{2\pi \kappa (T_2 - T_1)}{\ln(r_1/r_2)} = \text{radiell varmeeffekt pr lengdeenhet}$

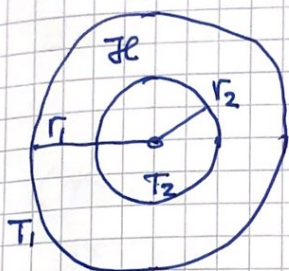
Eks: Sylinderson, $L = 180 \text{ cm}$, $A = 1.8 \text{ m}^2$, heldekkende 2 cm tykt "neoprene foam" med $\kappa = 0.03 \text{ W/K}\cdot\text{m}$ i sjøen om vinteren. Hva er varmetapet?

Løsn: Antar radiell varmestrøm. $r_2 = A/2\pi L = (2\pi)^{-1} \text{ m}$.

$T_2 = 35^\circ\text{C}$, $T_1 = 0^\circ\text{C}$, $r_1 = r_2 + 2 \text{ cm}$

$\Rightarrow P = \frac{2\pi \kappa L (T_2 - T_1)}{\ln(r_1/r_2)} = \underline{100 \text{ W}} \approx \text{produisert } P_{\text{pga stoffskifte (person i ro)}}$

Kulesymmetri :



Konstant varmeeffekt $P = dQ/dt$
gjennom kuleskall med $r_2 < r < r_1$ og
 $A(r) = 4\pi r^2$

(93)

$$\Rightarrow j = \frac{P}{A} = \frac{P}{4\pi r^2} = -k \frac{dT}{dr}$$

$$\Rightarrow P = \frac{4\pi k (T_2 - T_1)}{\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}}$$

Newtons avkjølingslov :

Hvordan avkjøles et system via varmeledning til et omgivende reservoar med konst. temp. T_0 ? Anta varmemotstand R_Q mellom system og reservoar, men ingen indre varmemotstand i systemet; dermed samme $T(t)$ i hele systemet. Da har vi :

$$\Delta T(t) = T(t) - T_0 = R_Q \cdot P(t) ; P(t) = -\frac{dU}{dt} = -C \frac{dT}{dt}$$

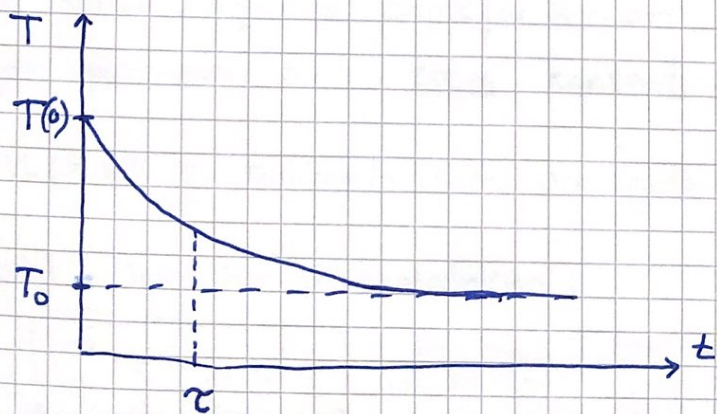
Her er $dT/dt = d\Delta T/dt$ slik at $d\Delta T/\Delta T = -dt/R_Q C$
med løsning

$$\Delta T(t) = \Delta T(0) e^{-t/\tau} ; \tau = R_Q C$$

1D varmeleder : $R_Q = L/kA$

2D, sylinderskall : $R_Q = \ln(r_1/r_2)/2\pi k L$

3D, kuleskall : $R_Q = (1/r_2 - 1/r_1)/4\pi k$



Varmeledningsligningen

(94)

Energibevarelse uttrykkes ved kontinuitetsligningen

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = 0 \quad ; \quad u = \text{energi pr volumenhett}$$

(Tilsvarende for masse, ladning og sannsynlighet, jf. TFY4163, FY1003 og TFY4215.)

For et lite volum V :

$$Q_v = dU/dT = V du/dT \Rightarrow du = c \cdot dT \quad ; \quad c = Q_v/V$$

$$\Rightarrow \frac{\partial u}{\partial t} = c \frac{\partial T}{\partial t}$$

$$\text{Fouriers lov: } \vec{j} = -\kappa \nabla T \Rightarrow \nabla \cdot \vec{j} = -\nabla \cdot (\kappa \nabla T)$$

Vi antar homogent stoff med konstant κ

$$\Rightarrow \nabla \cdot \vec{j} = -\kappa \nabla^2 T \quad ; \quad \nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$$

Dermed:

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \nabla^2 T}$$

Varmeledningslign.

$$D_T = \kappa/c = \text{termisk diffusivitet} \quad (\text{m}^2/\text{s})$$

$$c = \text{varmekapasitet pr volumenhett} \quad (\text{J}/\text{K m}^3)$$

$$\kappa = \text{varmeledningsevne} \quad (\text{W}/\text{K m})$$

10.6, 10.8 Diffusjon

Transport av partikler pga konsentrasjonsforskjeller.

Ikke strømming pga trykkforskjeller: Andre typer partikler sørger for konstant total konsentrasjon.

$$\Rightarrow n(\vec{r}, t) = \text{konsentrasjon av gitt type partikler}$$

Empirisk som for varmeledning:

$$\boxed{\vec{j} = -D \nabla n}$$

Ficks lov

$\vec{j}$ = netto antall partikler av gitt type gjennom flate
pr tids- og flateenhet ($1/m^2s$)

n = antall slike partikler pr volumenhet ($1/m^3$)

D = diffusjonskonstanten (m^2/s)

Kontinuitetslign. for partikkelbevarelse:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = 0$$

som kombinert med Ficks lov gir $\partial n / \partial t = \nabla \cdot (D \nabla n)$, og
som med homogene omgivelser, dvs konstant D , gir

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n$$

Diffusjonsligningen

Noen tallverdier for D , i cm^2/s ved $20^\circ C$ og 1 atm:

• I luft: $D_{CO_2} = 0.16$, $D_{H_2O} = 0.24$

I vann: $D_{CO_2} = 1.7 \cdot 10^{-5}$

• Ladbingsbærere i silisium (Si; en halvleder):

Elektroner: $D_n \approx 39$; Hull: $D_p \approx 12$

Eksempler, så mange vi rekker!

(96)

Eks 1: Skalering

En potet som veier 27 g kokes på 10 minutter.

Hvor lang tid trenger en som veier 66 g?

Løsn 1: Ligningen $\partial T / \partial t = D_T \nabla^2 T$ er uendret hvis tid og lengder skaleres med faktorene α^2 og α :

$$\frac{\partial T}{\partial (\alpha^2 t)} = D_T \left(\frac{\nabla}{\alpha} \right)^2 T \iff \frac{\partial T}{\partial t} = D_T \nabla^2 T$$

Her skaleres lengder med $\alpha = (66/27)^{1/3} = 1.347$. Da øker koketida til $\alpha^2 \cdot 10 \text{ min.} \approx 18 \text{ min.}$

Eks 2: Is på innsjø

Anta konstant temp. 0°C i vannet og konstant ΔT lavere i lufta. Anta varmeledning kun gjennom isen, Hvordan øker istykkelsen med tida?

Løsn 2: Økning i tykkelse fra z til $z+dz$ frigjør varmen

$$dQ = l_{sm} \cdot dm = l_{sm} \cdot \rho \cdot A \cdot dz$$

på et areal A , når l_{sm} = smeltevarme pr masseenheter og ρ = masse pr volumenhet. Fouriers lov:

$$j = \frac{dQ}{dt \cdot A} = \kappa \frac{\Delta T}{z} \Rightarrow \frac{l_{sm} \rho dz}{dt} = \frac{\kappa \Delta T}{z} \Rightarrow z dz = \frac{\kappa \Delta T}{l_{sm} \rho} dt$$

$$\Rightarrow z(t) = \sqrt{2 \kappa \Delta T / l_{sm} \rho} \cdot \sqrt{t}$$

Med $\kappa = 2.2 \text{ W/Km}$, $\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$ og $l_{sm} = 6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot 55.6 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} = 334 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$

er $z(t; \Delta T) = 0.1148 \cdot \sqrt{t \Delta T} \text{ mm}$, med t og ΔT i s og K.

Ei natt (12 timer) med 10 kuldegrader gir $z = 75 \text{ mm}$.

Eks 3: Temperatursvingninger i bakken.

Anta harmoniske svingninger på overflaten, med periode et år, eventuelt et døgn, dvs

$$T(0,t) = T_0 + T_1 \cos \omega t$$

med sommer ved $t=0$ og vinter ved $t=\pi/\omega$.

Varmeledning ligningen for $T(z,t)$:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

Er identisk med Schrödinger ligningen i 1D for fri partikkel i konstant potensial $V=0$,

$$i\hbar \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2},$$

dersom $D_T = i\hbar/2m$, dvs $m = i\hbar/2D_T$.

Da kjenner vi løsningen, en plan bølge:

$$T(z,t) = T_0 + T_1 e^{ikz} e^{-i\omega t}$$

Ser at $\text{Re} T$ oppfyller grensebetingelsen i $z=0$.

Innsetting gir $-i\omega = D_T \cdot (ik)^2$, dvs

$$k = \sqrt{i\omega/D_T} = \sqrt{\omega/D_T} \cdot (1/\sqrt{2} + i/\sqrt{2})$$

da $\sqrt{i} = \exp(i\pi/4) = (1+i)/\sqrt{2}$. Dermed:

$$\underline{T(z,t) = T_0 + T_1 e^{-\sqrt{\omega/2D_T} z} \cos\left(\sqrt{\frac{\omega}{2D_T}} z - \omega t\right)}$$

som er en dempet bølge nedover i bakken.

Anta $D_T = 4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ (ok for leire/sand/grus - blanding)

Periode 1 år: $\omega = 2 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$; $\sqrt{2D_T/\omega} = 2 \text{ m}$. Da er

$T(z,t)$ i motfase med $T(0,t)$ ved $z = 2\pi \text{ m} = 6.3 \text{ m}$

under overflaten, dvs kaldest om sommeren. Men små

variasjoner så dypt, bare $e^{-\pi} \approx 4\%$ av $2T_1$ (på overflaten).

Periode 1 døgn: $\omega = 7.27 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $\sqrt{2D_T/\omega} = 10 \text{ cm}$. Dvs

variasjoner bare ned til 20-30 cm under overflaten.

Eks 4: Diffusjon med lokal kilde.

Anta N molekyler nær origo ved $t=0$. Hvor raskt sprer molekylene seg utover?

Løsn 4: Vi kan spørre oss om problemet har en karakteristisk lengde, etter det har gått en viss tid, evt. en karakteristisk tid, i en viss avstand fra kilden.

Minner om RC-krets (uten spenningskilde):

$$-RI - Q/C = 0 \Rightarrow \frac{dQ}{dt} = -\frac{Q}{RC} \Rightarrow RC \text{ er karakteristisk}$$

tid i RC-kretsen. Evt. RL-krets: $-RI - LdI/dt = 0$

$$\Rightarrow \frac{dQ}{dt} = -\frac{L}{R} \frac{d^2Q}{dt^2} \Rightarrow \frac{L}{R} \text{ er kar. tid i RL-kretsen.}$$

Dermed, for diffusjon:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n \Rightarrow \sqrt{D \cdot t} \text{ er en karakteristisk lengde:}$$

Etter en tid t har en "betydelig andel" av molekylene diffundert en lengde av størrelsesorden $\sqrt{D \cdot t}$.

For små molekyler i luft er $D \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (s.95)

$$\Rightarrow \sqrt{D \cdot t} \approx 3 \text{ cm etter 1 minutt; } \approx 27 \text{ cm etter 1 time}$$

Med $n(\vec{r}, 0) = N \cdot \delta(\vec{r})$ er den eksakte løsningen

$$n(\vec{r}, t) = n(r, t) = N \cdot (4\pi Dt)^{-3/2} \cdot \exp(-r^2/4Dt)$$

(som du kan vise ved innsetting og bruk av

$$\nabla^2 = \partial^2/\partial r^2 + (2/r)\partial/\partial r \text{ ved kulesymmetri})$$

Midlere diffusjonslengde: $d(t) = \sqrt{\langle r^2(t) \rangle}$ (RMS-verdi)

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \int r^2 n(r, t) d^3r = \frac{4\pi}{N} \int_0^\infty r^2 n(r, t) r^2 dr = 6Dt$$

[Se s.46: Gaussintegral $I_4/2$ med $b=1/4Dt$]

$$\Rightarrow d(t) = \sqrt{6Dt} \approx 8 \text{ cm og } 66 \text{ cm etter hhv 1 min og 1 time}$$

Eks 5: Virrevandring. (Random walk)

99

Vi beskriver diffusjon som molekylers tilfeldige bevegelse, steg for steg med lik lengde $|\Delta \vec{r}_j| = a$ og konstant fart $|\vec{v}_j| = a/\Delta t$, men i tilfeldig retning

$$(*) \Rightarrow \langle \vec{r}^2(t) \rangle = \sum_{j=1}^M \sum_{k=1}^M \langle \Delta \vec{r}_j \cdot \Delta \vec{r}_k \rangle = \sum_{j=1}^M \langle \Delta \vec{r}_j^2 \rangle = a^2 \cdot M$$

ettersom $\langle \Delta \vec{r}_j \cdot \Delta \vec{r}_{k \neq j} \rangle = 0$ pga at alle steg er i tilfeldige retninger. Etter M steg er $t = M \cdot \Delta t$, dvs

$$\langle r^2(t) \rangle = a^2 \cdot \frac{t}{\Delta t} = a \cdot \frac{a}{\Delta t} \cdot t = a \cdot v \cdot t$$

I realiteten er selvsagt a og v middelværddier:

$\langle a \rangle = \lambda =$ midlere fri veilengde

$\langle v \rangle =$ midlere partikkelfart, prop. med $\sqrt{k_B T / m}$
i gasser (jf. kinetisk gassteori)

Sammenligning med Eks 4 viser at

D er prop. med $\lambda \cdot \langle v \rangle$

$$(*) \quad \vec{r}(t) = \sum_{j=1}^M \Delta \vec{r}_j = \sum_{k=1}^M \Delta \vec{r}_k \quad \text{etter } M \text{ steg}$$