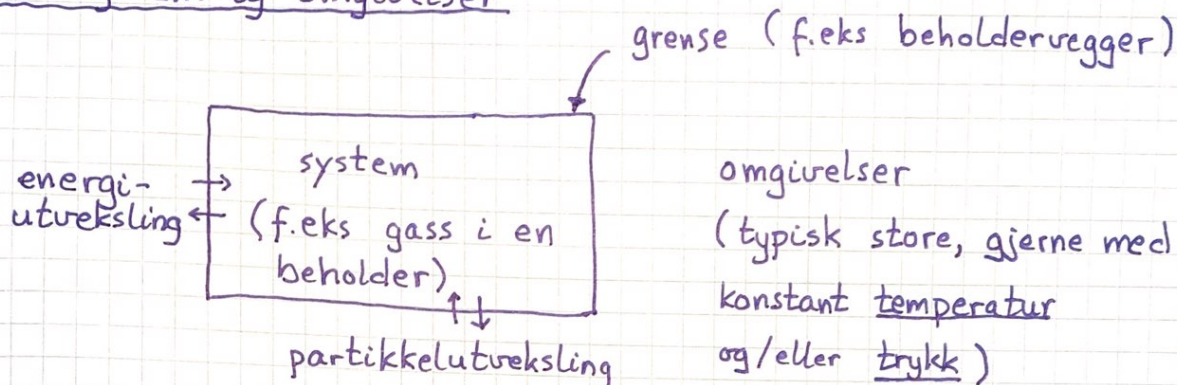


1. Grunnbegreper

(1)

1.1 System og omgivelser



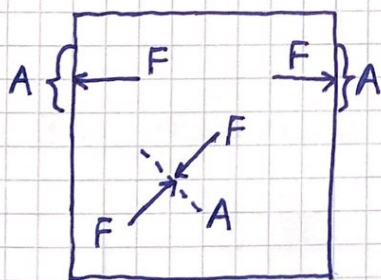
Eks: Kaffen i en kopp utveksler energi (varme) og partikler med lufta omkring $\Rightarrow$ Åpent system med termisk kontakt til omgivelsene.

Kaffen i en god termos: Lukket og termisk isolert system.

Trykk

= kraft pr flateenhet

Eks: Gass i lukket beholder



$p = F/A$ = trykket i gassen, skalar og isotrop

$$\vec{F} = (-) p \cdot \vec{A}$$

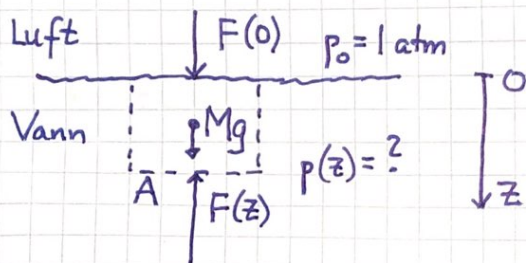
$$[p] = \text{N/m}^2 = \text{Pa} \quad (\text{pascal}) ; 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar} = 101325 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ psi} = \text{tyngden av et pund (454 g)} \\ \text{pr kvadrattomme (25.4}^2 \text{ mm}^2)$$

Eks 1: Trykkøkning i vann

(2)



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

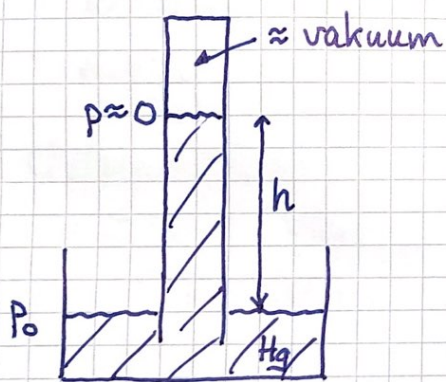
$$\text{med } F(z) = p(z)A, \quad F(0) = p(0)A$$

$$\text{og } M = \mu \cdot V = \mu z A$$

$$\Rightarrow \underline{p(z) = p_0 + \mu g z} \quad ; \quad \mu g \approx 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 10 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} = 10^4 \text{ Pa/m}$$

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

Eks 2: Kvikksølubarometeret (E. Torricelli 1643)

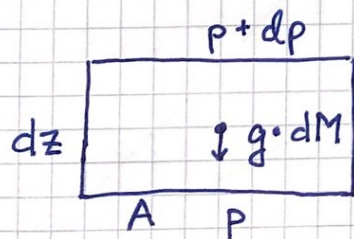


$$p_0 = \mu_{\text{Hg}} g h \quad ; \quad \mu_{\text{Hg}} = 13.6 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

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

$$\Rightarrow 1 \text{ mmHg} = \frac{1}{760} \text{ atm} = 1 \text{ Torr}$$

Eks 3: Trykkreduksjon oppover i atmosfæren



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

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

Men her er massetettheten μ ikke konstant,
så vi må først finne ut hvordan μ varierer
med z , evt. p .

1.2 Termisk likevekt og temperatur

(3)

Systemer i termisk kontakt er i termisk likevekt (med hverandre) når energi (varme) ikke lenger utveksles mellom dem. Da har systemene lik temperatur T .

Eks:



$T_{\text{kaffe}} = 60^\circ\text{C}$, $T_{\text{luft}} = 22^\circ\text{C}$: Ikke termisk likevekt

Senere: $T_{\text{kaffe}} = T_{\text{luft}} = 22^\circ\text{C}$: Termisk likevekt

Måler T med et termometer. F.eks:

- gasstrykk (p øker med økende T)
- væskevolum (V øker som regel med T)
- lengde av stang (L øker med T)
- elektrisk motstand (R øker med T i metall; jf. Lab)

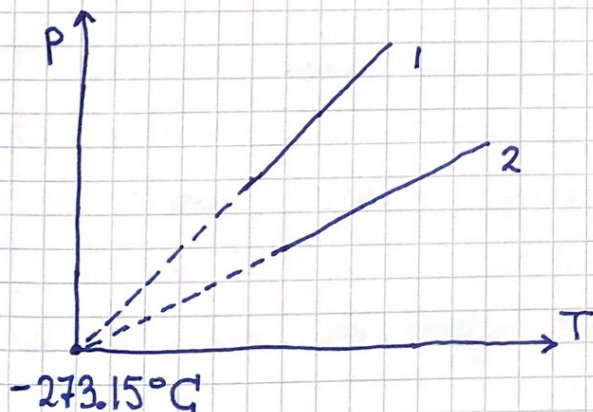
Celsiuskalaen:

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

$T = 100^\circ\text{C}$: Vann koker ved 1 atm

Absolutt temperatur:

Eksperimenter for ulike gasser med lav tetthet:



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

⇒ Naturlig å flytte nullpunktet og innføre absolutt temp. målt i kelvin (K):

$$T = 0\text{ K} \hat{=} -273.15^\circ\text{C}$$

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

Definisjon, 1954-2019: $1\text{K} = 1/273.16$ av temp. i vannets trippelpunkt, der is, vann og vanndamp er i termisk likevekt. $T_t = 273.16\text{ K}$; $p_t = 611.657\text{ Pa}$ (4)

Fra 2019-2019: 1K def. med utgangspunkt i gassmolekyleres kinetiske energi og en fastlagt eksakt verdi for Boltzmanns konstant, $k_B \equiv 1.380649 \cdot 10^{-23}\text{ J/K}$

1.3 Tilstandsvariable og tilstandsligninger



Makroskopisk system med mange partikler ($N \gg 1$) kan, i termisk likevekt, beskrives med et lite antall tilstandsvariable:
 $p, T, V, N, \rho = N/V, \dots$

Ekstensive variable: Mengdeproporsjonale

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

Intensive variable: Mengdeuavhengige

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

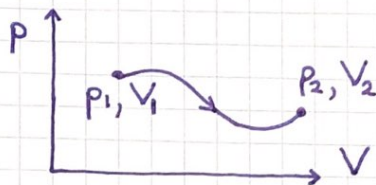
Tilstandsligninger beskriver sammenhenger mellom tilstandsvariable. For gitt stoffmengde (N molekyler, evt n mol) trengs typisk bare to av variablene p, V og T for å spesifisere systemets tilstand; da gir tilst.lign. den tredje som funksjon av disse to:

$$V = V(p, T) \text{ evt } p = p(V, T) \text{ evt } T = T(p, V)$$

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

Systemet gjennomgår en termodynamisk prosess
dersom tilstandsvariablene endres:

⑤



1.4 Ideell gass

Empirisk for gasser med lav tetthet: $pV = nRT$

n = antall mol = stoffmengden

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

N = antall molekyler = $n \cdot N_A$

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

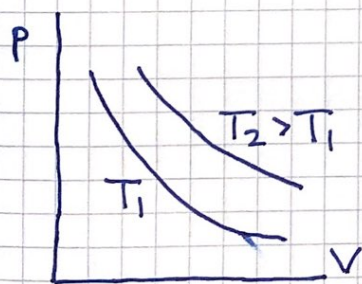
$$\Rightarrow pV = (N/N_A) RT = Nk_B T$$

$$k_B = R/N_A \equiv 1.380649 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = \text{Boltzmanns konstant}$$

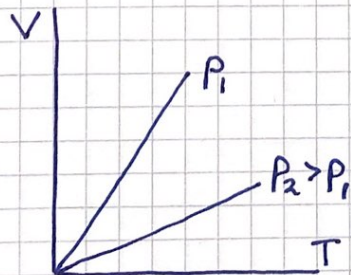
$$\text{Partikkeltetthet: } g = N/V \text{ (m}^{-3}\text{)} \Rightarrow p = gk_B T$$

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

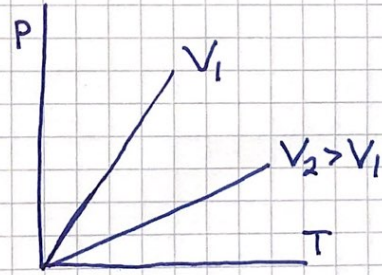
Kurver med 1 tilstandsvariabel holdt konstant:



isotermer
 $T = \text{konst.}$



isobarer
 $p = \text{konst.}$



isokorer
 $V = \text{konst.}$

Eks 3, side 2 :

⑥

Vi fant $dp = -\mu g dz$ for trykfall fra høyde z til $z+dz$ i atmosfæren; μ = luftas massetetthet

Med ideell gass:

$$\mu = M/V = n \cdot m/V = m \cdot p/RT$$

der m = midlere molare masse ≈ 29 g/mol for luft

Dermed:

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

Vi antar for enkelhets skyld konstant T (og g)
og integrerer fra $z=0$ med $p(0)=p_0=1$ atm:

$$\ln [p(z)/p_0] = -\frac{mgz}{RT} \Rightarrow p(z) = p_0 e^{-z/H}$$

med skalahøyden $H = RT/mg$.

T varierer med ca. 6.5°C pr km opp til 10-15 km høyde, og $\langle T \rangle \approx 288$ K på havnivå, så la oss sette f.eks. $T = 260$ K. Det gir $H \approx 7.6$ km og $p = 0.27$ atm i flyhøyde 10 km.

van der Waals tilstandsligning

(7)

J.D. van der Waals ; nobelpriis 1910

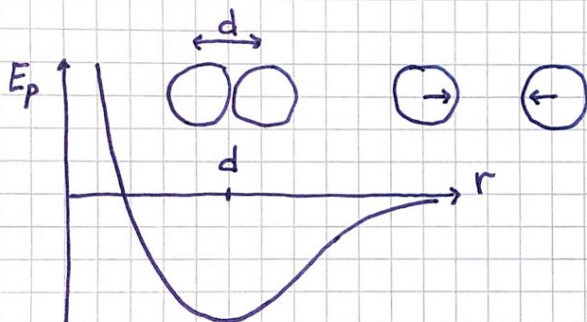
Gir kvalitativt riktig beskrivelse av gass-væske likevekter og faseoverganger.

Anta $n = 1$ mol, som okkuperer et volum b . Da er tilgjengelig volum for et gitt molekyl $V - b$ (og ikke totalt volum V), så vi justerer ideell gass tilst.lign:

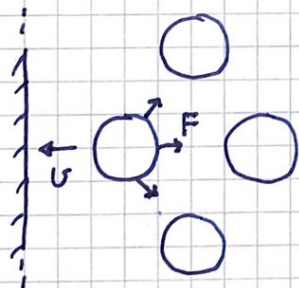
$$pV = RT \rightarrow p = RT/(V-b)$$

Videre :

Nøytrale molekyler tiltrekker hverandre (svakt) når innbyrdes avstand r er større enn ca molekylenees diameter d :



Dette reduserer trykket mot veggene i en beholder :



Trykkreduksjonen avhenger av antall molekyler nær vegg og av antall molekyler som disse tiltrekkes av, dvs proporsjonal med $g \cdot g$ (der $g = N/V$)
evt $g_m \cdot g_m$ (der $g_m = n/V$). Dermed:

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

van der Waals tilst.lign.
for 1 mol

For n mol: $p = nRT/(V-nb) - an^2/V^2$

(8)

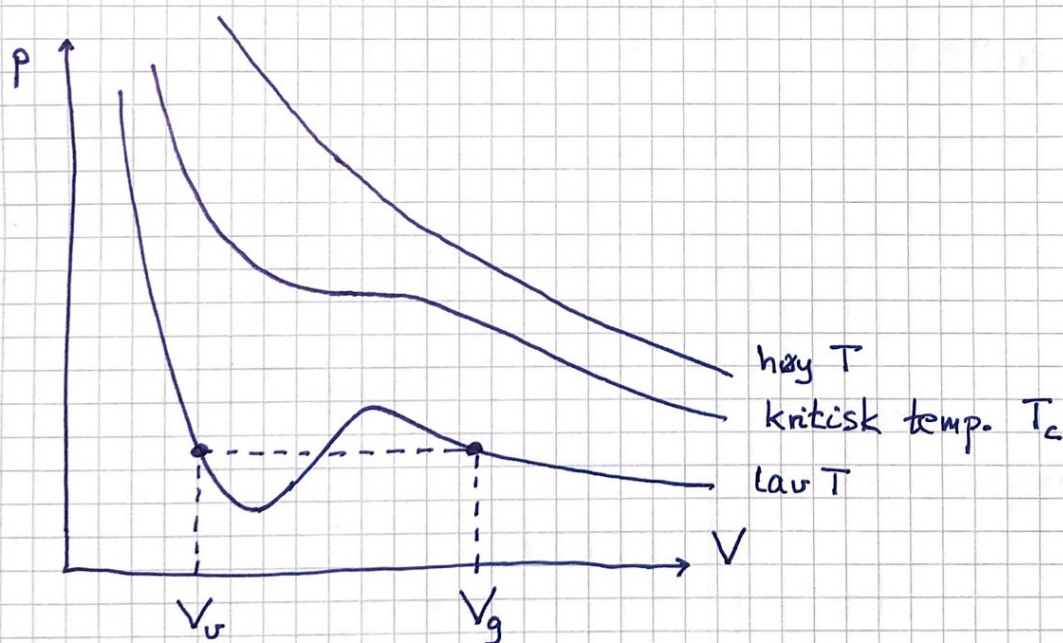
Enheter: $[b] = \text{m}^3/\text{mol}$; $[a] = \text{Pa} \cdot \text{m}^6/\text{mol}^2$

Eks:	a	b
He	0.00346	$0.0238 \cdot 10^{-3}$
H ₂ O	0.5536	$0.03049 \cdot 10^{-3}$
CO ₂	0.36	$0.04267 \cdot 10^{-3}$

Pr He-atom: $b/N_A = 39.52 \text{ \AA}^3 = (3.4 \text{ \AA})^3$; rimelig.

Mye større a for H₂O enn He; rimelig da H₂O er permanente dipoler, med mulighet for sterkere tiltrekning til andre H₂O-molekyler.

vdW isotermer:



Betydelig mer om dette senere!

1.5 Termodynamiske koeffisienter

9

- Beskriver sammenhenger mellom tilstandsvariable
- Danner dermed et empirisk grunnlag for tilstandsligninger

Volumutvidelseskoeffisient α_V :

Relativ volumendring pr enhet temp.økning, målt ved konstant trykk

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

Eks 1: Hvorfor stiger spritøylen i termometeret når T øker?

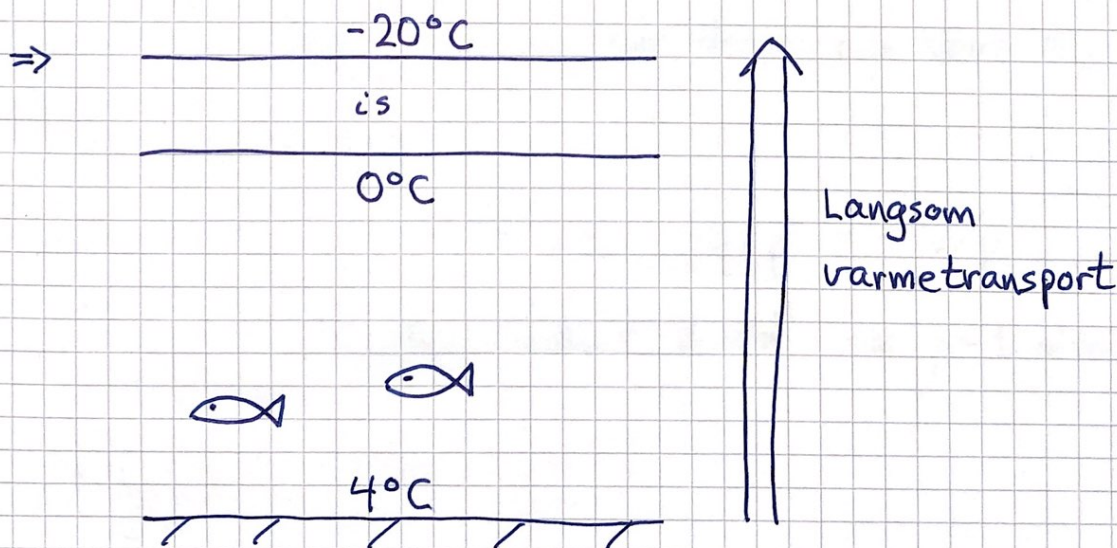
Løsn: Fordi $\alpha_V(\text{etanol}) \approx 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \gg \alpha_V(\text{glass}) \approx 2.8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

Eks 2: Hvorfor har vi ikke bunnfrosne innsjøer om vinteren?

(og dermed fisketomme innsjøer)

Løsn: $\mu(4^\circ\text{C}) = 999.973 \text{ kg/m}^3 > \mu(0^\circ\text{C}) = 999.841 \text{ kg/m}^3$

$\Rightarrow \alpha_V(\text{H}_2\text{O}) < 0$ mellom 0°C og 4°C !



Lengdeutvidelseskoeffisient α_L :

(10)

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

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

$$\Rightarrow \alpha_L = V^{-1/3} \cdot \frac{1}{3} V^{-2/3} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{3} \alpha_V$$

Gjelder også andre geometrier

Trykk-koeffisient α_p : $\alpha_p = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$

Isoterm kompressibilitet β_T : $\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

Minustegnet gir $\beta_T > 0$, da $\Delta p > 0$ gir $\Delta V < 0$

Bulkemodul: $B = 1/\beta_T$

Væsker og faste stoffer har liten β_T og er tilnærmet inkompressible. Eks: $\beta_T(\text{H}_2\text{O}) \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$

Gasser komprimeres lett og har derfor mye større β_T

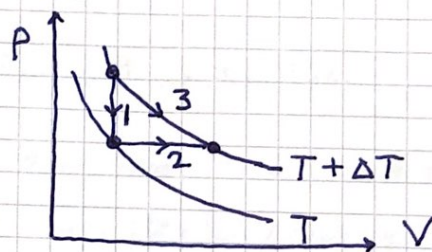
Eks: Ideell gass

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

$$\Rightarrow \beta_T = 1/p = 1 \text{ atm}^{-1} \text{ når } p = 1 \text{ atm}$$

Sammenheng mellom α_V , α_P og β_T :

(11)



1: isokor

2: isobar

3: isoterm

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

F.eks. ideell gass :

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

1.6 Den sykliske regel

Anta $f(x, y, z) = 0$ slik at $x = x(y, z)$ osv.

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

Vis dette ved å gjøre øving 2.

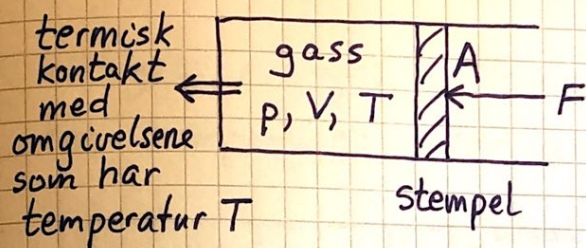
2. Termodynamikkens 1. lov

(12)

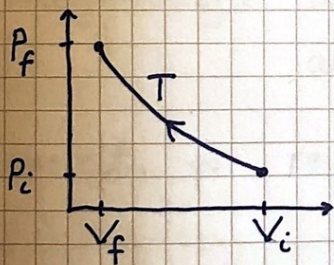
2.1 Reversible prosesser

Prosesser som kan snus slik at både system og omgivelser returnerer til starttilstanden.

Eks: Isoterm kompresjon

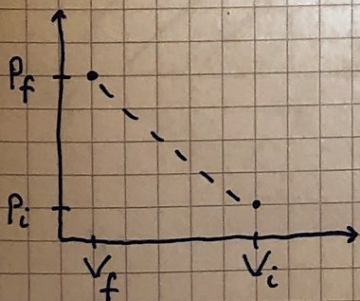


F økes "uendelig sakte" fra $F_i = p_i \cdot A$ til $F_f = p_f \cdot A$ slik at gassen (systemet) hele tiden er i termisk likevekt, med $T = \text{konstant}$ mens V avtar og p øker. Dissipative effekter (friksjon, turbulens) må være neglisjerbare.



Reversibel prosess. Systemet er i likevekt underveis.

Reelle prosesser er alltid mer eller mindre irreversible:



Angis gjerne med stiplede kurver. Systemet er ikke i likevekt underveis

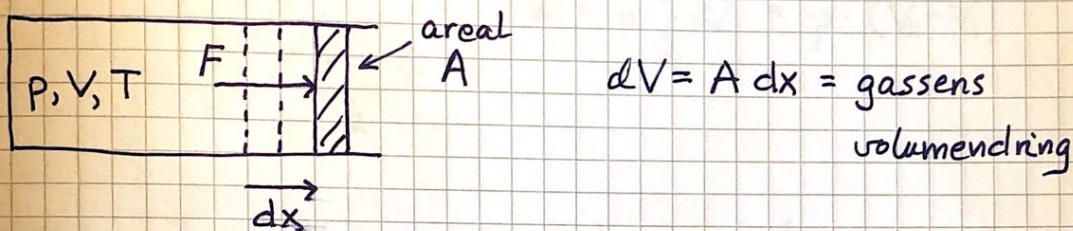
(13)

Begge typer energiuutveksling foregår i vårt eksempel: Stempelet gjør et arbeid på gassen. Varme overføres fra gassen til omgivelsene.

2.2 Arbeid

Energi som overføres mellom system og omgivelser, og som ikke skyldes temperaturforskjeller.

Viktigste eksempel i termodynamikken er gass som kan komprimeres eller utvide seg:

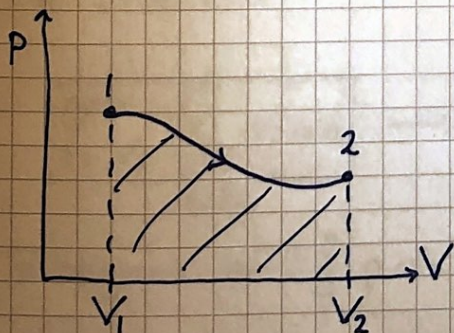


$$dW = F dx = p A \frac{dV}{A} = p dV$$

= arbeid utført av systemet på omgivelsene

Fortegnsvalg: $dW > 0$ når systemet gjør positivt arbeid på omgivelsene

Generelt, for rev. pros.:



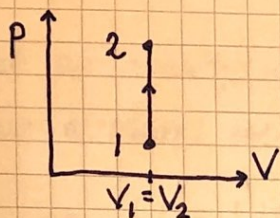
$$W = \int_1^2 dW = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

= areal under kurven $p(V)$

$$W > 0 \text{ når } V_2 > V_1$$

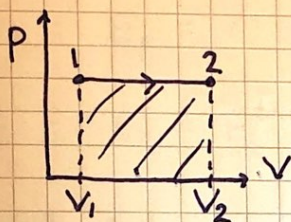
Ser at ulike prosesser fra 1 til 2 gir ulikt arbeid W , (14)
 så W er ikke en tilstandsfunksjon men en prosessvariabel.
 Vi kan ikke derivere W , og dW er ikke et totalt differensial.
 Skriver derfor gjerne δW for et "bittelite" arbeid.

Isokor:



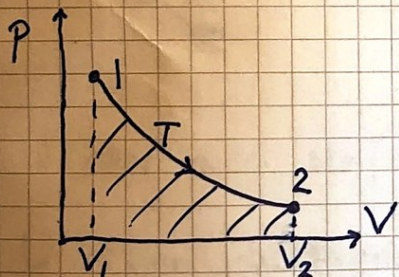
$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = 0$$

Isobar:



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

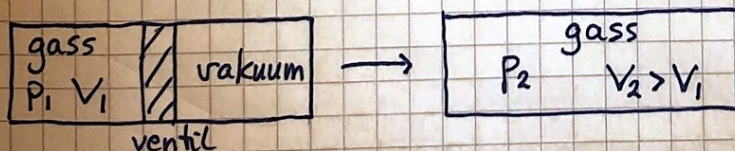
Isoterm, med ideell gass som arbeidssubstans:



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

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

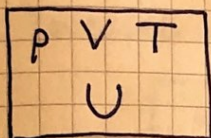
Fri utvidelse:



Riktignok er $\int_1^2 p dV > 0$, men prosessen er irreversibel
 slik at $\delta W \neq p dV$. Ventilen åpnes uten at gassen
 gjør noe arbeid: $W = 0$

2.3 Indre energi

(15)



U = indre energi = sum av alle molekylene kinetiske og potensielle energi

$$U = \sum (E_k + E_p)$$

E_k avhenger av molekylene fart, og dermed temp. T

E_p avh. av avstand mellom molekylene, og dermed vol. V

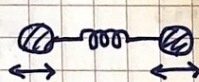
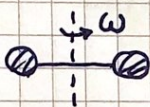
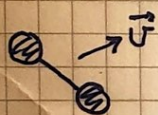
$\Rightarrow$ Generelt er $U = U(T, V)$

Ideell gass : $E_p = 0 \quad \Rightarrow \quad U = U(T)$

Atomær gass : $E_k = E_k^{\text{trans}} \quad \text{---} \rightarrow \vec{v}$

Molekyler med indre frihetsgrader:

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



U øker med stoffmengden, altså ekstensiv

U er en tilstandsfunksjon, og dU er et totalt differensial

$$\Rightarrow \oint dU = 0$$

2.4 Varmer og første hovedsetning

(16)

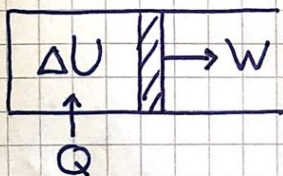
1. hovedsetning fastslår hva varme er:

Varmer er energioverføring
pga temperaturforskjeller

Mekanismer for varmetransport:

- Varmerledning
 - Stråling (Lab)
 - Konveksjon
- } Mer om dette senere.

Energibevarelse:



$$Q = \Delta U + W$$

tilført varme endring i indre energi utført arbeid

Med små endringer: $dQ = dU + dW$

Q, W : prosessvariable; dQ, dW ikke totale differensialer

U : tilstandsfunksjon; dU totalt differensial

Kalorier:

1 cal = energien som øker T fra 14.5 til 15.5°C i 1g H₂O
ved $p = 1 \text{ atm}$; 1 cal = 4.184 J

$$\begin{aligned} 1 \text{ kcal/mol} &= (4104 \text{ J/mol}) / N_A \\ &= 6.95 \cdot 10^{-21} \text{ J} \quad (\text{pr partikkel}) \\ &= 43.4 \text{ meV} \quad (\text{---}) \end{aligned}$$

2.5 Kretsprosesser. Adiabatisk prosess

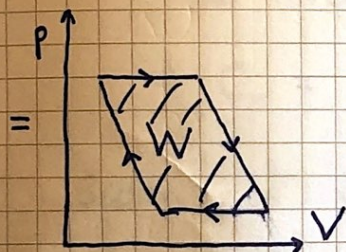
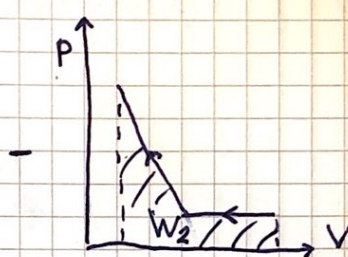
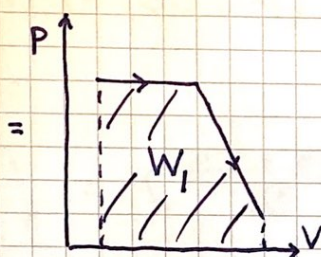
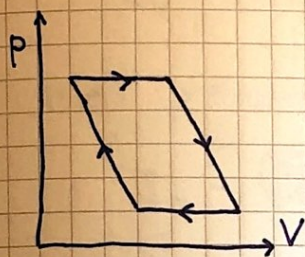
(17)

Kretsprosesser foregår i kjøleskap, varmepumper, forbrenningsmotorer etc. Starter og slutter i samme tilstand.

$\Rightarrow \Delta U = 0$ for hvert hele omløp da U er tilstandsfunksjon

$\Rightarrow Q = W$ ——— " ———

Arbeid pr syklus:



Netto arbeid W utført av systemet på omgivelsene tilsvarer omsluttet areal i pV -planet. Omløp med klokka: $W > 0$

Adiabatisk prosess: $Q = 0$

Ingen varmeutveksling mellom system og omgivelser. Systemet er (varme-)isolert fra omgivelsene, eller prosessen er så rask at det ikke er tid til å utveksle varme.

1. lov: $0 = \Delta U + W$

$\Rightarrow \Delta U = -W$ i en adiabatisk prosess

2.6 Varmekapasitet

er tilført varme pr enhet temp.økning

$$C = \Delta Q / \Delta T$$

$$(\text{evt } C = dQ/dT)$$

$$[C] = J/K$$

Avhenger av hvordan varme tilføres.

Med $V = \text{konst.}$, og dermed $dW = 0$:

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

Med $p = \text{konst.}$:

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

Med reversibelt arbeid: $dW = p dV$

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

Siden noe tilført varme går med til å gjøre arbeid på omgivelsene, forventer vi at $C_p > C_V$. (Bevises senere)

C er prop. med stoffmengden, dvs ekstensiv

Mer hensiktsmessig med spesifikke varmekapasiteter:

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

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

(begge intensive)

2.7 $C_p - C_v$

(19)

Anta rev. arbeid $\delta W = p dV$, og med $U(T, V)$ har vi

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

Dermed:

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

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

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

- Væske, fast stoff: Liten $\partial V / \partial T \Rightarrow C_p \approx C_v$

- Gass: Større $\partial V / \partial T \Rightarrow C_p > C_v$

- Ideell gass: $\partial U / \partial V = 0$; $(\partial V / \partial T)_p = nR/p$

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

i samsvar med exp. for gasser med lav tetthet

- Exp:

Atomære gasser (edelgasser): $c_{vm} \approx \frac{3}{2} R$

Toatomige " (N₂, O₂ ...): $c_{vm} \approx \frac{5}{2} R$

Metaller (Al, Cu...): $c_{vm} \approx 3R$

Begrunnes senere.

2.8 Latent varme

(20)

L = varme tilført / avgitt i en faseovergang

Eks: H_2O

Smelting / Frysing: Is $\begin{array}{c} \xrightarrow{L_{sm}} \\ \xleftarrow{-L_{sm}} \end{array}$ Vann

Fordamping / Kondensasjon: Vann $\begin{array}{c} \xrightarrow{L_f} \\ \xleftarrow{-L_f} \end{array}$ Vanndamp

Sublimasjon / Deposisjon: Is $\begin{array}{c} \xrightarrow{L_{sub}} \\ \xleftarrow{-L_{sub}} \end{array}$ Vanndamp

L går med til:

- å bryte bindinger mellom molekylene
- å gjøre arbeid mot det ytre trykket ved fordamping og sublimasjon; ved smelting er $\Delta V \approx 0$ og arbeidet neglisjerbart

I en faseovergang er T (og p) konstant, selv om varme tilføres eller avgis.

Eks: Is og vann er i likevekt ved $0^\circ C$.

Tilført varme omdanner is til vann uten at T øker.

For H_2O nær $0^\circ C$:

(21)

$$L_{sm} = 333 \text{ J/g} ; L_f = 2.5 \cdot 10^3 \text{ J/g} ; L_{sub} = 2.8 \cdot 10^3 \text{ J/g}$$

Ikke uventet er $L_{sub} \approx L_{sm} + L_f$

Molare latente varmer: l_{sm} , l_f , l_{sub}

$$H_2O: 18 \text{ g/mol} \Rightarrow l_f = 2.5 \cdot 10^3 (\text{J/g}) \cdot 18 (\text{g/mol}) = 45 \text{ kJ/mol}$$

Varmpumper, kjøleskap: Kjølemediet sirkulerer og fordampes og kondenserer vekselvis i en kretsprosess. Da er åpenbart l_f en sentral størrelse.

2.9 Adiabatiske prosesser

$$\delta Q = 0 ; dU = -\delta W$$

Antar ideell gass og reversibelt arbeid:

$$\delta W = p dV = nRT dV/V \stackrel{2.7}{=} (C_p - C_v) T dV/V$$

$$dU \stackrel{2.6}{=} C_v dT$$

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

med adiabatkonstanten $\gamma = C_p / C_v > 1$

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

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

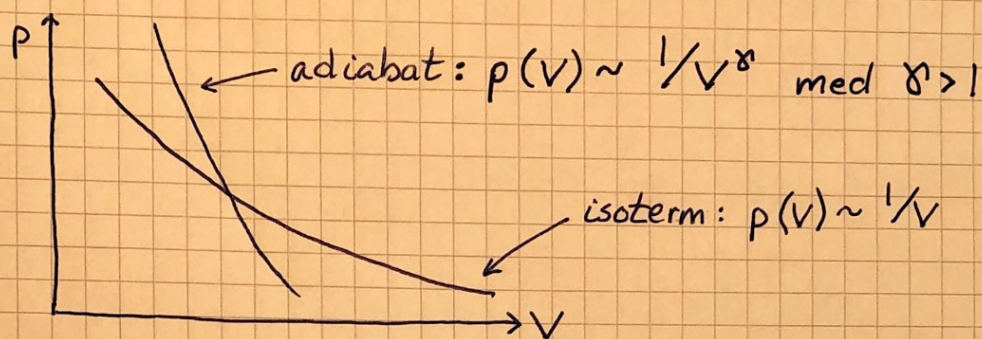
$$\Rightarrow T \cdot V^{\gamma-1} \text{ er konstant langs en adiabat}$$

$$T \sim p \cdot V \Rightarrow p \cdot V^{\gamma} \text{ ————— " —————}$$

$$V \sim T/p \Rightarrow p \cdot T^{-\gamma/(\gamma-1)} \text{ ————— " —————}$$

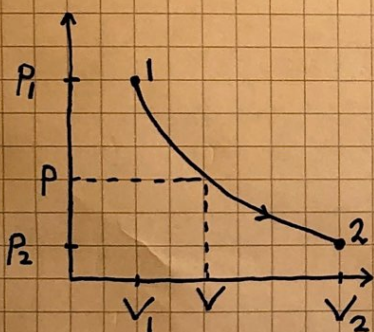
T er ikke konstant langs en adiabat:

(22)



⇒ Adiabater brattere enn isotermer i pV-diagram, og T avtar/øker ved adiabatisk utvidelse/kompresjon.

Arbeid ved adiabatisk utvidelse:



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

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

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = p_j V_j^\gamma \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV \quad (j=1,2) \\ &= p_j V_j^\gamma \cdot \frac{V_1^{1-\gamma} - V_2^{1-\gamma}}{\gamma-1} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma-1} \end{aligned}$$

Kan skrives om:

$$p_1 V_1 = nRT_1; \quad p_2 V_2 = nRT_2 \quad \Rightarrow \quad p_1 V_1 - p_2 V_2 = nR(T_1 - T_2) = nR|\Delta T|$$

$$\gamma - 1 = (C_p - C_v) / C_v = nR / C_v \quad (\Delta T = T_2 - T_1 < 0)$$

$$\Rightarrow W = C_v |\Delta T|$$

som åpenbart stemmer, siden $W = -\Delta U = C_v |\Delta T|$

2.10 Entalpi

(23)

$H = U + pV =$ systemets entalpi (tilstandsfunksjon)

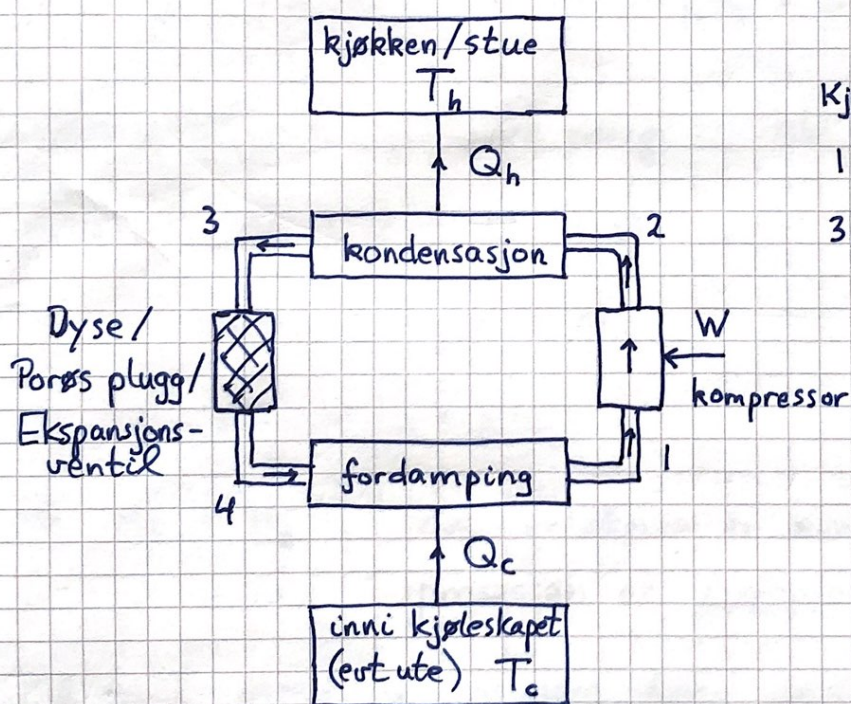
$$\Rightarrow C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{dU + p dV}{dT} \right)_p = \left[\frac{d(U + pV)}{dT} \right]_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$$

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

$\Rightarrow$ U og H spiller tilsvarende rolle i hhv isokor og isobar prosess

2.11 Joule-Thomson-effekten (evt Joule-Kelvin)

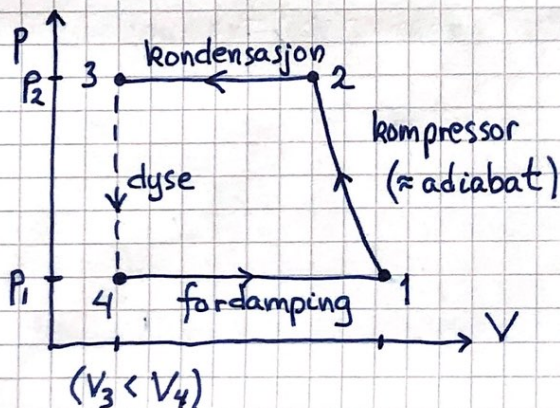
Sentral i kjøleskap og varmepumper



Kjølefluidets tilstand:

1, 2 : gass

3, 4 : væske (+ gass)



Kjølemediet presses gjennom dysen i en irreversibel prosess med stort trykkfall, fra P_2 til P_1 .

Dysen:

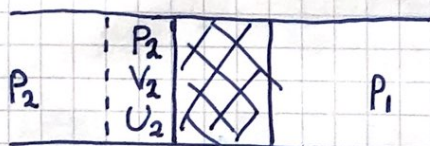


$$P_2 > P_1$$

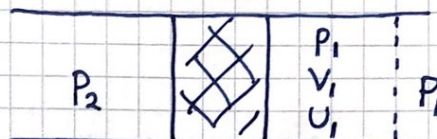
(24)

Anta adiabatisk (men irreversibel) prosess og følg en gitt stoffmengde som utvider seg fra volum V_2 til V_1 :

Før:



Etter:



Arbeid utført av systemet på omgivelsene:

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

Endring i systemets indre energi: $\Delta U = U_1 - U_2$

1. lov: $\Delta U + W = Q = 0$

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

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

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

prosessen er isentalpisk

Må oppnå avkjøling gjennom dysen dersom kjøleskapet/ varmepumpa skal virke etter hensikten.

Med T som funksjon av p og H :

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

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

Siden $dp < 0$ og vi ønsker $dT < 0$, oppnås
avkjøling når $\mu_{JT} > 0$.

Kan ideell gass brukes? Nei:

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

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

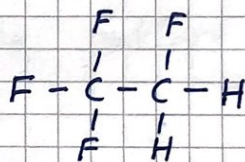
$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p} [U(T) + p \cdot V(p, T)]_T = 0 + V + p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$\text{der } \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{nRT}{p}\right) = -\frac{nRT}{p^2} = -\frac{V}{p} \quad \text{slik at}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0, \quad \text{og dermed } \mu_{JT} = 0 \quad \text{for ideell gass}$$

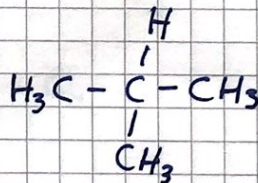
Noen vanlige kjølemedier:

- $C_2H_2F_4$, 1,1,1,2-tetrafluoretan
(R134a)



- CO_2 (R744) $O=C=O$

- Isobutan, C_4H_{10} (R600a)



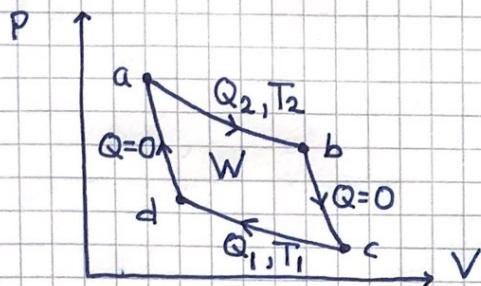
Senere: μ_{JT} for van der Waals fluid.

2.12 Carnotprosessen

(26)

(Sadi Carnot, 1796-1832)

Rev. kretsprosess med to isotermer og to adiabater:



Varmekraftmaskin: Med klokka. Tilført varme $Q_2 > 0$ brukes til å gjøre nyttig arbeid $W > 0$.

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

Kjøleskap/Varmepumpe: Mot klokka. Tilført arbeid $W < 0$ brukes til å fjerne varme $Q_1 > 0$ eller tilføre varme $Q_2 < 0$ i stua.

Effektfaktor (COP, coefficient of performance):

$$\epsilon_K = |Q_1/W| \quad ; \quad \epsilon_V = |Q_2/W|$$

$$\text{Fra før: } \oint dU = 0 \quad \Rightarrow \quad W = Q_2 + Q_1$$

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

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

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

Anta ideell gass:

(27)

$\Delta U = 0$ langs isotermene

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

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

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

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

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

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

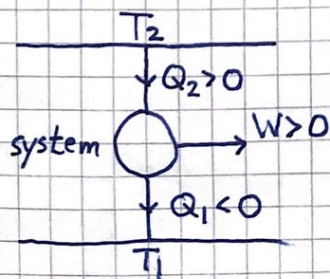
$$\Rightarrow Q_1/Q_2 = (T_1/T_2) \cdot \ln(V_d/V_c)/\ln(V_b/V_a) = -T_1/T_2$$

$$\Rightarrow \eta_c = 1 - T_1/T_2$$

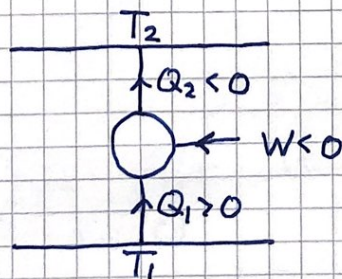
$$\epsilon_{Kc} = \left| 1 - T_2/T_1 \right|^{-1} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

$$\epsilon_{Kv} = \left| 1 - T_1/T_2 \right|^{-1} = \frac{T_2}{T_2 - T_1}$$

Carnotprosessen bruker bare to varmereservoarer:



varmekraftmaskin

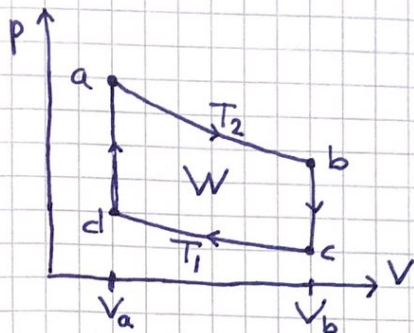


kjøleskap, varmepumpe

Vi beviser senere at Carnotprosessen har optimal virkningsgrad, og at den er uavhengig av typen arbeidssubstans,

Eks:

(28)



$$\eta = ?$$

Anta ideell gass

Løsn:

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

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

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

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

Tilført varme : $Q_{ab} + Q_{da}$

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

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

siden $Q_{da}/Q_{ab} = C_{Vm} (T_2 - T_1) / RT_2 \ln(V_b/V_a) > 0$

Reversible isokorer gjør det nødvendig med (uendelig) mange varmereservoarer mellom T_1 og T_2 .

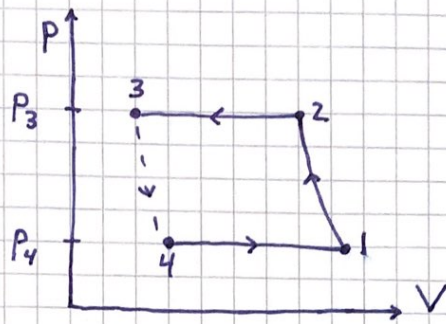
Tall eksempel:

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

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

$$\Rightarrow \eta = 0.26 \quad (\text{mens } \eta_c = 0.50)$$

Lab:



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

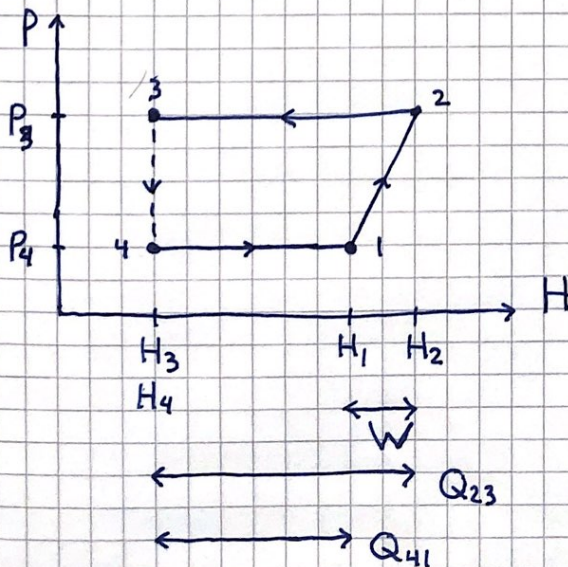
$$Q_{23} = H_3 - H_2 \quad (< 0)$$

$$Q_{41} = H_1 - H_4 = H_1 - H_3 \quad (\text{siden } H_4 = H_3)$$

$$W = Q_{23} + Q_{41} = H_1 - H_2 \quad (< 0)$$

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

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

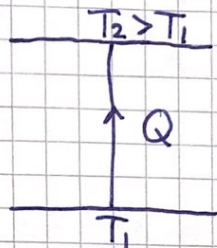


3. Termodynamikkens 2. lov

(30)

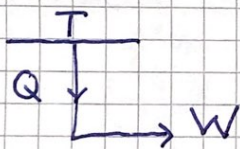
3.1 Energibevarelse er ikke alt

Clausius (1854): 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

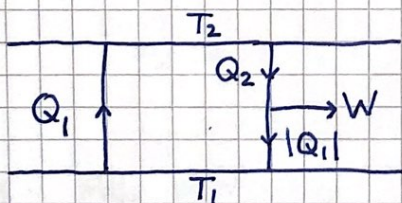
Kelvin (1851): Ingen kretsprosess er mulig der nettoresultatet er at en varmemengde avgis fra et varmereservoar og omsettes fullt ut i arbeid.



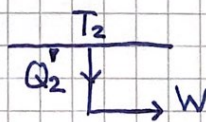
er ikke mulig

Disse to formuleringene er likeverdige.

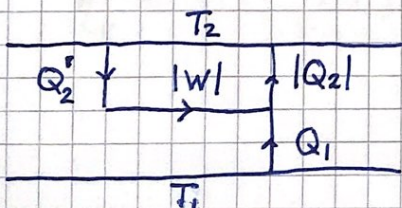
C tar feil $\Rightarrow$ K tar feil:



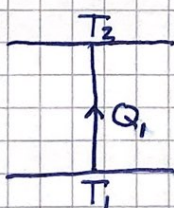
=



K tar feil $\Rightarrow$ C tar feil:



=



C tar feil



K tar feil

Dermed:

C har rett

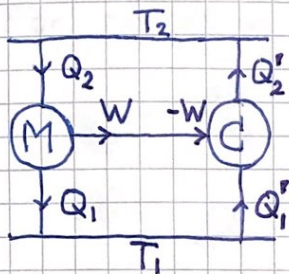


K har rett

3.2 Carnots teorem:

(31)

Carnotprosessens virkningsgrad $\eta_c = 1 - T_1/T_2$ er optimal, og uavhengig av typen arbeidssubstans. Bevis:



C: rev. Carnotmaskin, ideell gass

M: vilkårlig varmekraftmaskin

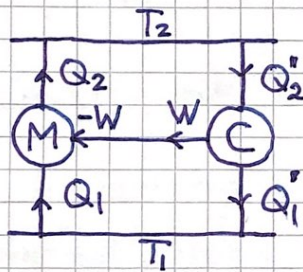
Netto resultat: Kun varmeoverføring mellom to varmereservoarer.

$$2. \text{ lov} \Rightarrow |Q_2| \geq |Q_2'| \Rightarrow |W/Q_2| \leq |W/Q_2'| \Rightarrow \eta_M \leq \eta_c$$

Anta at M også er reversibel, men med vilkårlig arbeidssubstans.

Nå er M også en Carnotmaskin, fordi varme utveksles med bare to varmereservoarer.

Både C og M kan nå reverseres:



$$2. \text{ lov} \Rightarrow |Q_2'| \geq |Q_2| \Rightarrow |W/Q_2| \geq |W/Q_2'| \Rightarrow \eta_M \geq \eta_c$$

$$\Rightarrow \eta_M = \eta_c$$

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

4. Entropi

(32)

4.1 Clausius' ulikhet

For reversibel Carnotprosess:

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

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

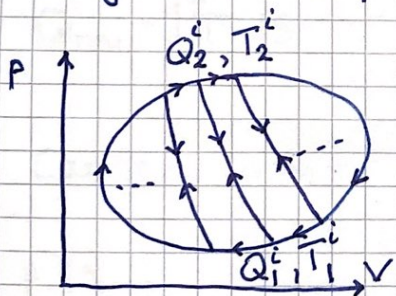
For reell kretsprosess der varme utveksles med to varmereservoar ved temp. T_1 og $T_2 > T_1$:

$$\eta = 1 + Q_1/Q_2 < \eta_c = 1 - T_1/T_2$$

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

Dvs, for enhver slik kretsprosess: $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$

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



Indre adiabater kjøres begge veier og kansellerer.

$\Rightarrow$ Ytre kretsprosess = sum av alle de små kretsprosessene

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

$$\Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad \text{for vilkårlig kretsprosess}$$

For reversibel kretsprosess: $Q_1^i/T_1 + Q_2^i/T_2 = 0$

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

4.2 Entropi

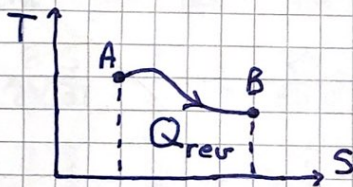
33

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

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

- $\Delta S = S_B - S_A$ like stor for enhver reversibel prosess fra tilstand A til tilstand B
- Reversibel adiabatisk prosess er isentropisk
- Kan ikke bruke $dQ/T = dS$ for irreversible prosesser.
Irrev. adiabat: $\Delta Q = 0$; $\Delta S \neq 0$. (Vises senere: $\Delta S > 0$)

4.3 S-T-diagram

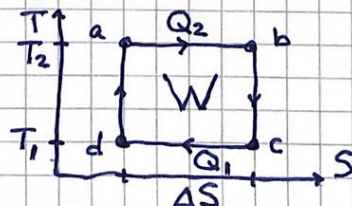
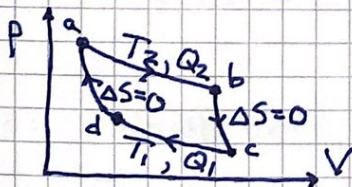


$$Q_{\text{rev}} = \int_A^B T dS$$



$$\oint dU = 0 \Rightarrow Q_{\text{rev}} = \oint T dS = W_{\text{rev}}$$

Carnotprosessen:



Fra S-T-diagrammet:

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

$$\Rightarrow \eta_c = W/Q_2 = 1 - T_1/T_2 \quad \text{som før}$$

4.4 Den termodynamiske identitet

(34)

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

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

$\Rightarrow \boxed{T dS = dU + p dV}$ TDI (For reversible prosesser)

Eks: PCH 4.18, $(\partial U / \partial V)_T$

Med $U = U(T, V)$ og $S = S(T, V)$:

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

^{TDI} $\Rightarrow dS = \frac{1}{T} (dU + p dV) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$

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

Derivasjon mhp hhv V og T gir

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$$

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

Men $\partial^2 S / \partial V \partial T = \partial^2 S / \partial T \partial V$ slik at

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

PCH 4.18

Eks: Ideell gass

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = nR/V = p/T$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \Rightarrow U = U(T)$$

Følger direkte fra 1. og 2. lov.

Mikroskopisk argument s.15 gir det samme, men er ikke nødvendig.

$$4.5 \quad C_p - C_v$$

(35)

$$C_p - C_v \stackrel{5.19}{=} \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \stackrel{PCH 4.18}{=} T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Med syklisk regel:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

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

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

Merk at 2. lov og entropiens eksistens her lager en direkte forbindelse mellom temmelig forskjellige målinger:

C_p, C_v : kalorimetriske størrelser

$\frac{\partial p}{\partial T}, \frac{\partial V}{\partial p}$: formen på tilstandsligningen

Eks: Ideell gass

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

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

$$\Rightarrow C_p - C_v = nR \quad \text{som før}$$

4.6 ΔS i reversible prosesser

(36)

Eks 1: Faseoverganger

$T = \text{konst.}$; $Q = L$ (latent varme) $\Rightarrow \Delta S = L/T$

$L > 0$ ved smelting, fordamping og sublimasjon

$\Rightarrow S_{\text{fast stoff}} < S_{\text{svæske}} < S_{\text{gass}}$

Eks 2: S som funksjon av T og V

$$TdS = dU + p dV \Rightarrow dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

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

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

$\Rightarrow$ Med kjent tilst.lign. $p(T, V)$ og $C_V(T)$ kan $S(T, V)$ beregnes

Eks 3: Ideell gass

Anta konstant C_V [mer om $C_V(T)$ senere]

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{nR}{V}$$

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

Da får vi for $S(T, V)$ relativt en valgt referansekilstand (T_0, V_0) :

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

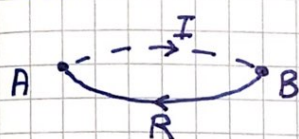
4.7 Prinsippet om entropiens økning

(37)

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

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

Beris:



I: vilkårlig varmeisoleret prosess, $\Delta Q = 0$

R: " " reversibel " "

$$\oint \frac{dQ}{T} = \left\{ \int_A^B \frac{dQ}{T} \right\}_I + \left\{ \int_B^A \frac{dQ_{rev}}{T} \right\}_R = 0 + S_A - S_B \stackrel{\text{Clausius' ulikhet}}{\leq} 0$$

$\Rightarrow$ For den vilkårlige prosessen I i det termisk isolerte systemet, fra A til B, er $\Delta S = S_B - S_A \geq 0$

Oppsummering 1. og 2. lov:

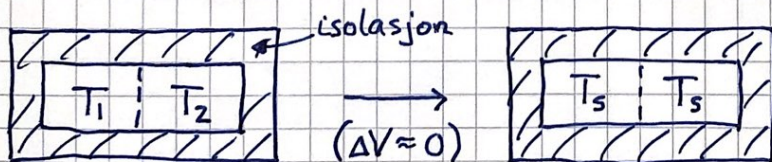
Universets energi er konstant, dets entropi øker.

4.10 ΔS i irreversible prosesser

Kan ikke beregne ΔS langs I, men siden S er en tilstandsfunksjon, kan ΔS beregnes langs en passende R, med

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

Eks 1: Temperaturutjæmning mellom to like klosser



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

Løsn 1: $|\Delta T| = |\Delta Q| / C_V$ er lik for de to klossene

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

(38)

Bruker deretter $dS = C_V dT/T$ for hypotetisk reversibel temp.utjeining for hver kloss:

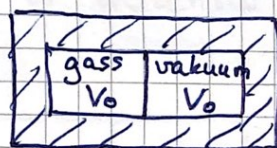
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_V \left\{ \int_{T_1}^{T_3} \frac{dT}{T} + \int_{T_2}^{T_3} \frac{dT}{T} \right\} = \underline{\underline{C_V \ln \frac{T_3^2}{T_1 T_2}}}$$

$$T_3^2 = \frac{1}{4} (T_1^2 + T_2^2 - 2T_1 T_2 + 4T_1 T_2) = \frac{(T_1 - T_2)^2}{4} + T_1 T_2$$

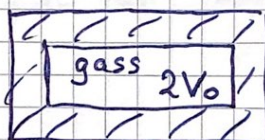
$$\Rightarrow \ln(T_3^2 / T_1 T_2) > 0 \Rightarrow \Delta S > 0 \text{ som ventet:}$$

Proessen er irreversibel når varme utveksles ved endelige (og ikke infinitesimale) temperaturforskjeller.

Eks 2: Fri utvidelse av ideell gass



Veggen fjernes
→



$$\Delta T = ?$$

$$\Delta S = ?$$

Løsn 2:

Her er $Q=0$ og $W=0$ slik at $\Delta U=0$ og dermed $\Delta T=0$

Kan nå bruke

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = N k_B \frac{dV}{V}$$

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

4.11 Mikrofysisk tolkning av entropi

(39)

Mikrotilstand: Posisjoner $\vec{r}_i$ og impulser $\vec{p}_i$ ($i=1,2,\dots,N$) for de N partiklene i systemet. Mange variable.

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

Ω = antall ulike mikrotilstander som tilsvarer samme makrotilstand

- S øker med Ω ; jf. utvidelse av ideell gass, flere ulike mikrotilstander for N molekyler i volum $2V_0$ enn i volum V_0
- S er ekstensiv; jf. eksemplet med temperaturutjevning

1	2
---	---

$$S = S_1 + S_2$$

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

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

$$S_1 = S(\Omega_1), \quad S_2 = S(\Omega_2)$$

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

dvs S avhenger logaritmisk av Ω

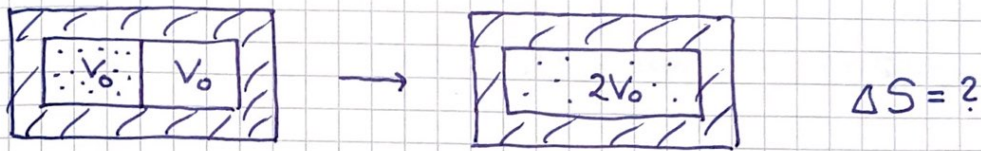
$$\text{Enhet: } [S] = \text{J/K}; \quad \text{dessuten } [k_B] = \text{J/K}$$

Boltzmanns definisjon av entropi:

$$S = k_B \ln \Omega$$

Eks 1: Fri utvidelse av ideell gass

(40)



Løsn:

Anta at en gitt mikrotilstand spesifiseres ved hvilket av M delvolum $\Delta = V_0/M$ hver partikkel befinner seg i.

(Dvs hver partikkels posisjon inklusive en viss usikkerhet; partikkelenes hastigheter endres ikke og påvirker ikke ΔS .)

Dermed:

$$\Omega(V_0) = M^N; \quad \Omega(2V_0) = (2M)^N \quad (N = \# \text{ partikler})$$

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

Samme svar som med termodynamikk på s. 38 !

Eks 2: Myntkast

$N=5$: $\Omega = 2^5 = 32$ ulike mikrotilstander, alle med like stor sannsynlighet $1/32$.

M = "antall mynt" er 6 ulike makrotilstander

$$M = 0 \text{ eller } 5: \quad \Omega_M = 1, \quad P_M = 1/32$$

$$1 \text{ --- } 4: \quad \Omega_M = 5, \quad P_M = 5/32$$

$$2 \text{ --- } 3: \quad \Omega_M = 10, \quad P_M = 10/32$$

$N \gg 1$:

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

(41)

Ekse: $N = 10^4$; hva er $P(M=5000)/P(M=5100)$?

Stirlings formel: Anta $n \gg 1$

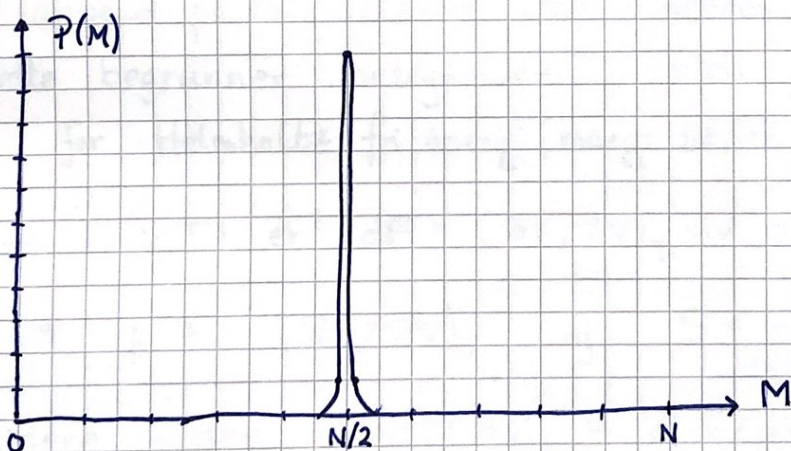
$$\begin{aligned}\ln n! &= \ln(1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots n) = \sum_{x=1}^n \ln x \approx \int_1^n \ln x \, dx = \int_1^n (x \ln x - x) \\ &= n \ln n - n + 1 \approx n \ln n - n \quad (\approx n \ln n)\end{aligned}$$

$$S = k_B \ln \Omega$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow S(5000)/k_B &= \ln \Omega_{5000} = \ln 10^4! - 2 \ln 5000! \\ &\approx 10^4 \ln 10^4 - 2 \cdot 5000 \ln 5000 = 6931.86\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}S(5100)/k_B &= \ln \Omega_{5100} = \ln 10^4! - \ln 5100! - \ln 4900! \\ &\approx 10^4 \ln 10^4 - 5100 \ln 5100 - 4900 \ln 4900 \\ &= 6929.47\end{aligned}$$

$$\Rightarrow P(5000)/P(5100) = \Omega_{5000}/\Omega_{5100} = e^{\Delta S/k_B} = e^{2.39} \approx 10.9$$



Vi noterer oss at sannsynlighetsfordelingen er smal, med forventningsverdi $\langle M \rangle = N/2$ og variasjoner (fluktuasjoner) av størrelsesorden $\sqrt{N}$.

5. Termodynamiske potensialer og relasjoner

(42)

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

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

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

5.1 Helmholtz fri energi F

$$F = U - TS$$

$$\Rightarrow dF = dU - TdS - SdT = -p dV - SdT$$

- Sier da at V og T er de naturlige variable for F .
- Ser at i prosesser ved konstante V og T er F konstant
- I en isoterm prosess ($dT=0$) er $dF = -p dV = \text{arbeid}$ utført på systemet, $dF > 0$ ved isoterm kompresjon.

Omvendt frigjør systemet energimengden $-dF = p dV$ til arbeid på omgivelsene ved isoterm utvidelse.

Dette begrunner betegnelsen "fri energi", samt symbolet A for Helmholtz fri energi mange steder i litteraturen.

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

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

Videre, siden $\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$:

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

Mer om F senere.

5.2 Gibbs fri energi G

(43)

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

$$\Rightarrow dG = dU - Tds - SdT + p dV + V dp$$
$$= -S dT + V dp$$

$\Rightarrow T$ og p er de naturlige variable for G ,
og G er konstant i prosesser ved konstante T og p

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

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

Og med $\partial^2 G / \partial p \partial T = \partial^2 G / \partial T \partial p$:

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

Eks: Joule - Thomson - koeffisienten (5.5)

Fra kap. 2.11:

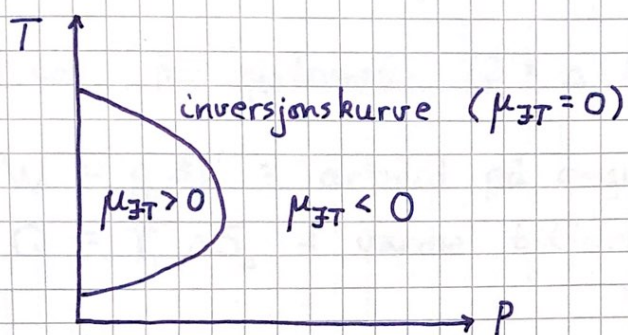
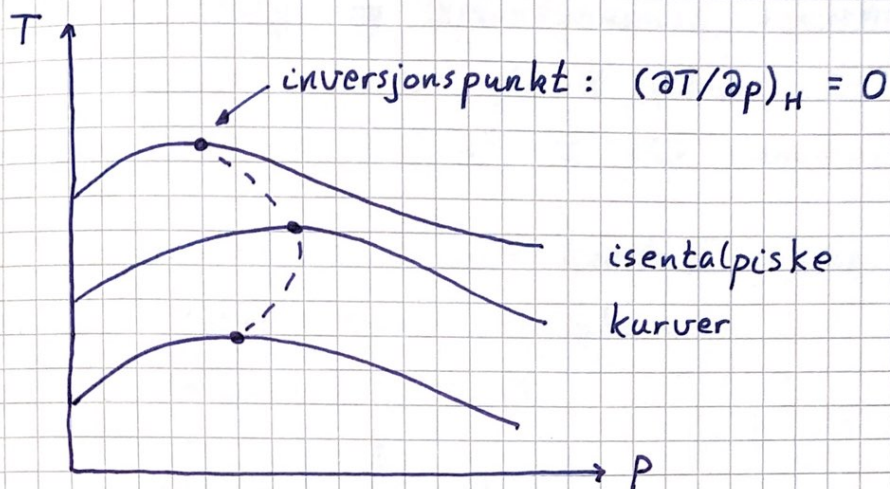
$$\mu_{JT} \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \stackrel{\text{syklisk regel}}{=} - \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T ; \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

$$G = H - TS \Rightarrow H = G + TS$$

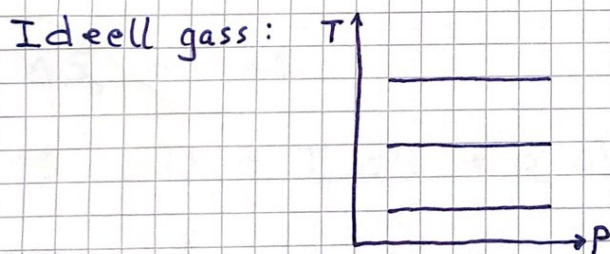
$$\Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\Rightarrow \mu_{JT} = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p}$$

Gjennom dysen (med konstant H): $\Delta p < 0$ slik at $\mu_{JT} > 0$
gir avkjøling, $\Delta T < 0$



$\mu_{JT} > 0$: kjøling
 $\mu_{JT} < 0$: oppvarming



$\mu_{JT} = 0$ for alle T og p

van der Waals tilst.lign:

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

$\mu_{JT} = 0 \Rightarrow (\partial T / \partial V)_p = T/V$ som gir inversjonskurven

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

med $T_0 = 2a/Rb$

Gibbs fri energi og termodynamisk likevekt:

(45)

Via spontane prosesser går et system mot likevekt med omgivelsene slik at G blir minimal.

Vi antar omgivelser med konstant p_0 og T_0 .

2. lov: Total entropi kan ikke avta

$$\begin{array}{ccc} \Delta S & + & \Delta S_0 \geq 0 \\ \uparrow & & \uparrow \\ \text{system} & & \text{omgivelser} \end{array}$$

1. lov for systemet: $Q = \Delta U + W$

$W = p_0 \Delta V =$ arbeid på omgivelsene

$-Q = T_0 \Delta S_0 =$ varme tilført omgivelsene

$$\Rightarrow \Delta U + T_0 \Delta S_0 + p_0 \Delta V = 0$$

$$\Delta S_0 \geq -\Delta S$$

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

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

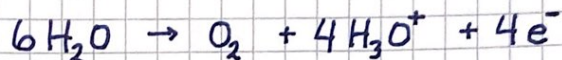
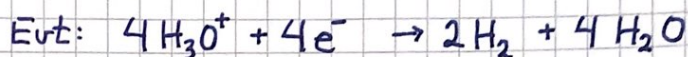
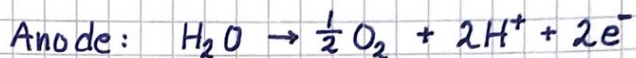
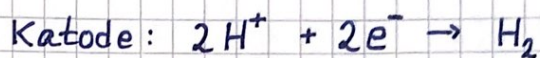
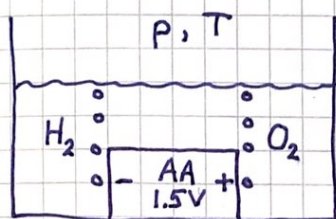
dvs: $\Delta G \leq 0$ og systemets G blir minimal i likevekt med omgivelsene ved gitt trykk p_0 og temperatur T_0 .

Anvendelser:

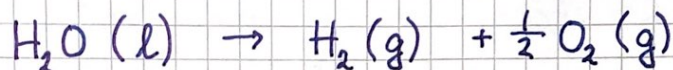
Kjemiske reaksjoner og likevekter

Eks: Elektrolyse av vann

46

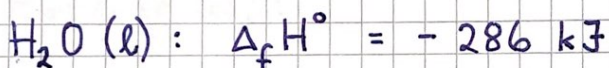
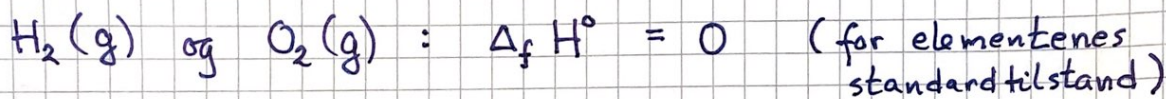


Nettoreaksjon:



Pr mol H_2O (f.eks. engineeringtoolbox):

Standard dannelsentalpier: ($25^\circ C$, 1 atm)



Standard entropier:

$$S(H_2) = 131 \text{ J/K} ; S(O_2) = 205 \text{ J/K}$$

$$S(H_2O) = 70 \text{ J/K}$$

[S kan i prinsipp beregnes eller måles via
 $\int_0^T \frac{dQ_{rev}}{T}$]

Reaksjonsentalpi: $\Delta H = H(\text{produkter}) - H(\text{reaktanter})$
 $= 286 \text{ kJ}$

Entropiendring: $\Delta S = (131 + 205/2 - 70) \text{ J/K} = 163 \text{ J/K}$

$$G = H - TS$$

(47)

$$\Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S = 286 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot 163 \text{ J/K} = 237 \text{ kJ}$$

$$G = U - TS + pV$$

$$\Rightarrow \Delta U = \Delta G + T\Delta S - p\Delta V$$

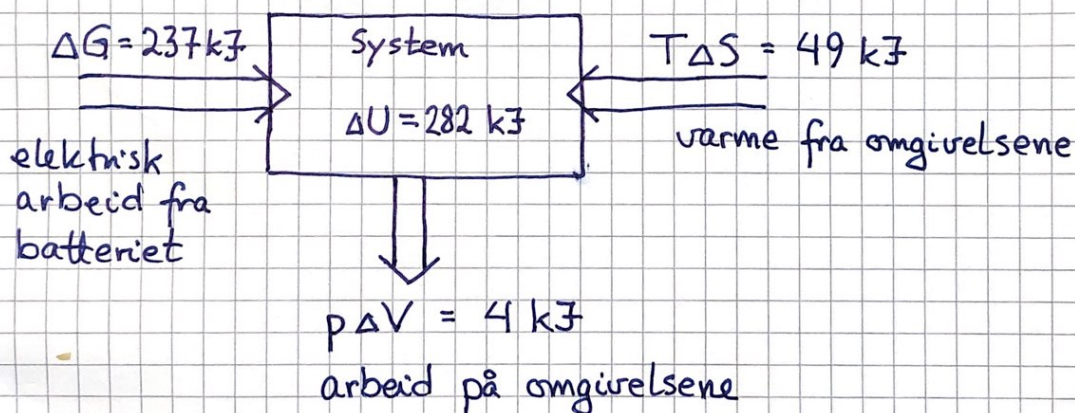
Det dannes $\frac{3}{2}$ mol gass pr mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

Arbeid på omgivende atmosfære; antar ideell gass:

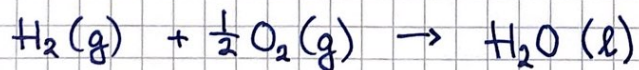
$$p\Delta V = \frac{3}{2}RT = \frac{3}{2} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 298 \text{ K} = 4 \text{ kJ}$$

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

Energiregnskap:



Omvendt reaksjon: Brenselcelle



Kan gi 237 kJ elektrisk energi pr mol H_2 -gass.
Unngår ikke varmetap på 49 kJ til omgivelsene,
knyttet til "entropi-overskuddet" i reaktantene.

5.3 Eksergi

(48)

Anta et system i kontakt med omgivelser som har gitt p_o og T_o .
Hva er maksimalt arbeid W_{max} , utover arbeidet $p_o \Delta V$ mot det omgivende trykket, systemet kan utføre?

Eksergien W_{max} oppnås ved at systemet går reversibelt mot likevekt.

$$2. \text{ lov : } \Delta S (\text{system}) + \Delta S_o (\text{omgivelser}) = 0 \Rightarrow \Delta S = -\Delta S_o$$

$$1. \text{ lov for systemet: } Q = \Delta U + p_o \Delta V + W_{max}$$

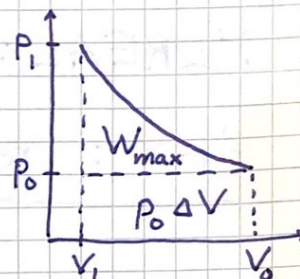
$$\text{Varme tilført omgivelsene: } -Q = T_o \Delta S_o \Rightarrow Q = T_o \Delta S$$

Dermed:

$$W_{max} = Q - \Delta U - p_o \Delta V$$

$$= -\Delta(U + p_o V - T_o S)$$

$$= -\Delta G = G_{start} - G_{slutt}$$



(Konkrete eksempler: Øving 5, oppg. 4 og 5)

5.4 Maxwellrelasjonene

Potensialer:

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

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 formen

(49)

$$df = u dx + v dy$$

↑ ↑
potensial naturlige variable

Da er $u = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ og $v = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$,

og dermed er

$$\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y$$

som er Maxwellrelasjonene.

Kan begrunne H, F og G med utgangspunkt i $U(S, V)$ og et ønske om variabelskifte. Oppnås med en Legendretransformasjon:

Anta $f = f(x, y)$, med $df = u dx + v dy$.

Ønsker å bytte ut x med ny variabel u .

Definer $g = f - u \cdot x$

slik at $dg = df - u dx - x du = v dy - x du$

Dvs, $g = g(u, y)$, med $x = -(\partial g / \partial u)_y$ og $v = (\partial g / \partial y)_u$

Eks: Har $U(S, V)$ men ønsker å bruke et potensial med T og V som (naturlige) variable.

Definerer da $F = U - T \cdot S$

slik at $dF = dU - T dS - S dT$

som med $dU + p dV = T dS$ (TDI)

blir $dF = -p dV - S dT$

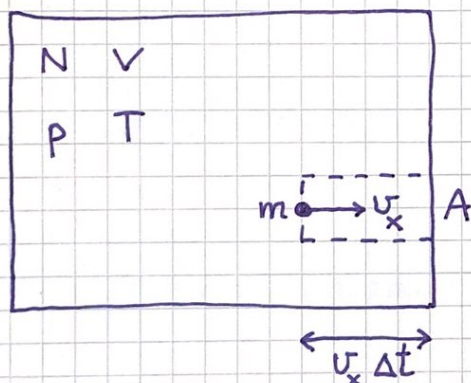
Dvs, $F = F(T, V)$ med $p = -(\partial F / \partial V)_T$ og $S = -(\partial F / \partial T)_V$

som gir Maxwellrelasjonen

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

9.1 Antagelser

- Lav tetthet, $V_{\text{molekyl}} \ll V/N = \text{tilgjengelig volum pr molekyl}$. OK ved normale betingelser:
 $V_{\text{molekyl}} \approx (3\text{\AA})^3$
 $V/N = k_B T/p \approx (1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300/10^5) \text{ m}^3 \approx (35\text{\AA})^3$
- Klassisk mekanikk og elastiske kollisjoner mot glatte vegger, slik at impulskomponentene tangentielt til veggene er bevart i en kollisjon
- Isotrope forhold: ingen foretrukne retninger

9.3 Trykk i ideell gass og mikroskopisk tolkning av T

$$N2: F_x = \Delta P_x / \Delta t \Rightarrow p = F_x / A = \Delta P_x / A \Delta t$$

= trykk mot vegg

Impuls overført til A i løpet av Δt :

$$\Delta P_x = \frac{1}{2} N \cdot \frac{A u_x \Delta t}{V} \cdot 2 m u_x$$

↑
antall med
 $u_x > 0$

↑
andel som
treffer A
i løpet av Δt

↑
overført impuls
pr molekyl

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

(51)

Molekylene i gassen har en fordeling av hastigheter

$\Rightarrow$ vi må bruke middelverdien $\langle v_x^2 \rangle$

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

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

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

Ideell gass: $p = \frac{N}{V} \cdot k_B T \Rightarrow \langle E_k^{\text{trans}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$

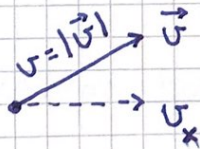
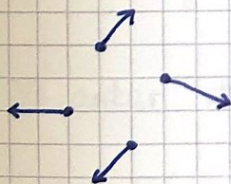
$\Rightarrow T$ er et mål på molekylenees midlere translasjonsenergi

Eks: C_V for edelgasser. Atomære gasser

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

$$\Rightarrow C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} N k_B = \frac{3}{2} n R, \text{ i tråd med exp. verdier}$$

9.2, 9.4, 9.5 Maxwells hastighetsfordeling



Fartsfordelingen:

$f(v) dv$ = andel av molekylene med fart mellom v og $v+dv$
 = sannsynligheten for at et gitt molekyl har fart mellom v og $v+dv$

Komponentfordelingen:

(52)

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

Hastighetsfordelingen:

$F(\vec{v}) d^3v$ = sanns. for at et gitt molekyl har hastighet innenfor et volumelement d^3v omkring $\vec{v}$

Alle sanns. fordelingene må være normert:

$$\int_0^\infty f(v) dv = 1 \quad ; \quad \int_{-\infty}^\infty g(v_x) dv_x = 1 \quad ; \quad \int F(\vec{v}) d^3v = 1$$

Isotropi $\Rightarrow F(\vec{v}) = F(v) \Rightarrow$ bruker kulekoordinater:

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

$F(v)$ integrert over alle retninger må resultere i $f(v)$

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

Middelverdier:

$$\langle v^n \rangle = \int_0^\infty v^n f(v) dv \quad ; \quad \langle v_x^n \rangle = \int_{-\infty}^\infty v_x^n g(v_x) dv_x$$

Vi antar statistisk uavhengige komponenter:

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

$$\Rightarrow F(v) = g(v_x) \cdot g(v_y) \cdot g(v_z) \quad ; \quad v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

Det eneste som fungerer er "gauss-funksjoner":

$$g(v_x) = a e^{-b v_x^2} \quad \text{dvs} \quad F(v) = a^3 e^{-b v^2} \quad (\text{isotrop, som forutsatt})$$

Normering samt $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}$ fastlegger a og b: (53)

$$\int_{-\infty}^{\infty} a e^{-b v_x^2} dv_x = 1 \quad ; \quad \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 a e^{-b v_x^2} dv_x = \frac{k_B T}{m}$$

Gaussintegraler (Appendix B):

$$I_0 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-b x^2} dx = ?$$

$$I_0^2 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-b x^2} dx \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-b y^2} dy = \iint e^{-b r^2} dA \quad (dA = r d\phi dr)$$

$$= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\infty} dr r e^{-b r^2} = 2\pi \cdot \left[-\frac{1}{2b} e^{-b r^2} \right]_0^{\infty} = \frac{\pi}{b} \Rightarrow \boxed{I_0 = \sqrt{\frac{\pi}{b}}}$$

$$I_2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-b x^2} dx = -\frac{d}{db} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-b x^2} dx = -\frac{d}{db} \sqrt{\frac{\pi}{b}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2 b^{3/2}} \quad (\text{osv})$$

$$I_{2n+1} = \int_{-\infty}^{\infty} x^{2n+1} e^{-b x^2} dx = 0 \quad \text{pga antisymm. integrand} \quad (n=0,1,2,\dots)$$

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

$$i_{2n} = \frac{1}{2} I_{2n} \quad (n=0,1,2,\dots)$$

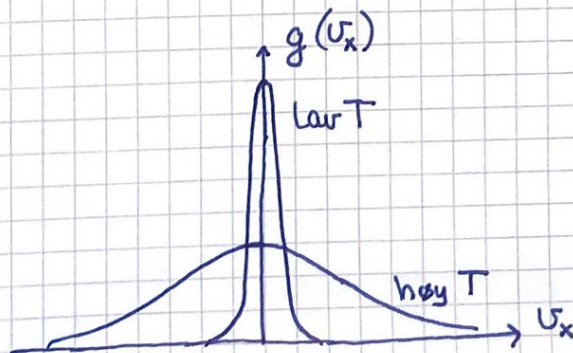
$$i_1 = \int_0^{\infty} x e^{-b x^2} dx = \frac{1}{2b} \quad ; \quad i_3 = -\frac{d}{db} i_1 = \frac{1}{2b^2} \quad (\text{osv})$$

$$\Rightarrow a \cdot \sqrt{\pi/b} = 1 \quad \text{og} \quad a \sqrt{\pi}/2b^{3/2} = k_B T/m$$

$$\Rightarrow b = m/2k_B T \quad \text{og} \quad a = \sqrt{m/2\pi k_B T}$$

Komponentfordelingen:

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



Hastighetsfordelingen:

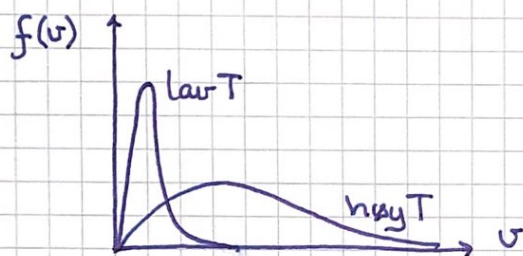
(54)

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



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:

$$\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0 \quad ; \quad \langle \vec{v} \rangle = 0$$

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

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

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \langle |\vec{v}| \rangle = \int_0^\infty v f(v) dv = 4\pi \int_0^\infty v^3 F(v) dv \\ &= \sqrt{8 k_B T / \pi m} \approx 1.60 \sqrt{k_B T / m} \quad (\text{jf i s. 53}) \end{aligned}$$

Mest sannsynlige fart v_s :

$$\frac{df}{dv} = 0 \Rightarrow \frac{d}{dv} \{ v^2 e^{-bv^2} \} = 0 \Rightarrow v_s = \sqrt{1/b} = \sqrt{2 k_B T / m} \approx 1.41 \sqrt{k_B T / m}$$

Lydfarten: $v_{\text{lyd}} = \sqrt{\gamma k_B T / m}$

(55)

$\gamma = C_p / C_v$; $C_p = C_v + nR$ (ideell gass)

Toatomig gass (N_2, O_2, luft): $C_v = \frac{5}{2} nR \Rightarrow \gamma = 7/5$

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

Samme størrelsesorden som v_{rms} , $\langle v \rangle$ og v_s .

Rimelig: Lyd er forplantning av tetthetsvariasjoner, dvs molekylenes bevegelse må være relevant, og sette en øvre grense for lydfarten.

Statistisk mekanikk

(En kort innføring)

Boltzmannfaktoren

Kinetisk teori for ideell gass gav hastighetsfordelingen

$$F(v) \sim \exp(-mv^2/2k_B T)$$

Molekylenes energi er

$$E = E_k = \frac{1}{2} mv^2$$

så sannsynligheten for at et molekyl har energi E er

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

som er Boltzmannfaktoren.

Dette gjelder temmelig generelt, noe vi antar her, uten bevis eller ytterligere begrunnelse.

Normering av sannsynlighet. Partisjonsfunksjonen

(56)

Anta først en kontinuerlig energifunksjon $E(s)$ med en variabel. F. eks:

$$E_k \text{ i 1D: } s=v; \quad E_k(v) = \frac{1}{2}mv^2$$

$$E_p \text{ for 1D harmonisk oscillator: } s=x; \quad E_p(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

Sannsynlighet for at en partikkel har energi mellom $E(s)$ og $E(s+ds)$:

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

$$\int dP = 1 \quad \Rightarrow \quad G^{-1} = \int \exp(-E(s)/k_B T) ds$$

Middelverdi av fysisk størrelse $A(s)$:

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

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

Ofta avhenger energien E av kvadratet av de ulike variablene (jf eksemplene ovenfor).

Da er middelverdien, og dermed bidraget til indre energi pr partikkel (med $E(s) = cs^2$):

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} cs^2 \exp(-cs^2/k_B T) ds}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-cs^2/k_B T) ds} \quad \stackrel{(5.53)}{=} \frac{c\sqrt{\pi}/2 (c/k_B T)^{3/2}}{\sqrt{\pi}/(c/k_B T)^{1/2}} \\ &= \underline{\underline{\frac{1}{2} k_B T}} \end{aligned}$$

Dette er det klassiske ekvipartisjonsprinsippet (EPP): (57)

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

I "den mikroskopiske verden" er energien kvantisert. Med diskrete energinivåer E_n :

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

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

Partisjonsfunksjonen (Tilstandssummen):

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

Middelverdi av fysisk størrelse A med tillatte kvantiserte verdier A_n :

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_n A_n P_n = \frac{1}{Z} \sum_n A_n e^{-E_n/k_B T} \\ &= \frac{\sum_n A_n e^{-E_n/k_B T}}{\sum_n e^{-E_n/k_B T}} \end{aligned}$$

La oss se på et par anvendelser.

C_V for toatomige gasser

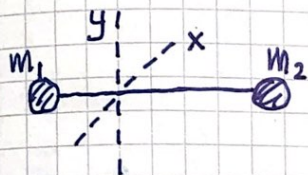
(58)

Klassisk, med EPP:

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

$$\Rightarrow \langle E_k^{\text{trans}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (\text{pr molekyl})$$

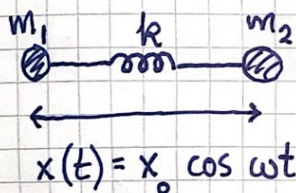
Rotasjon:



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

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

Vibrasjon:



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

$$\Rightarrow \langle E^{\text{vib}} \rangle = \frac{2}{2} k_B T$$

$$[\mu = \text{redusert masse} ; \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} ; \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}]$$

$$\Rightarrow U = \frac{7}{2} N k_B T$$

$$\Rightarrow C_V / N = \frac{7}{2} k_B \quad \text{med EPP}$$

Ekspirimeter (ved normale temperaturer): $\frac{C_V}{N} = \frac{5}{2} k_B$

EPP gir feil C_V . Kvantemekanikk må til!

Harmonisk oscillator med QM og Schrödingerligningen:

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

(h = Plancks konstant)

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

$$\langle n \rangle = \sum_n n p_n = \frac{1}{Z} \sum_n n e^{-E_n/k_B T} ; \quad Z = \sum_n e^{-E_n/k_B T} \quad (59)$$

Her kan en felles faktor $\exp(-\frac{1}{2}\hbar\omega/k_B T)$ i alle ledd i teller og nevner forkortes bort.

Videre innfører vi

$$x = \exp(-\hbar\omega/k_B T)$$

$$\begin{aligned} \tilde{Z} &= \sqrt{x} \tilde{Z} = \exp(-\frac{1}{2}\hbar\omega/k_B T) \sum_n \exp(-n\hbar\omega/k_B T) \\ &= \sqrt{x} \sum_n x^n \end{aligned}$$

slik at

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

Dermed:

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \frac{1}{\tilde{Z}} \sum_n n x^n = (1-x) \sum_n x \underbrace{\frac{d}{dx} x^n}_{= n x^{n-1}} = (1-x) x \frac{d}{dx} \sum_n x^n \\ &= (1-x) x \frac{d}{dx} (1-x)^{-1} = (1-x) x (1-x)^{-2} = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{x^{-1}-1} \\ &= \left\{ \exp(\hbar\omega/k_B T) - 1 \right\}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \langle E^{vib} \rangle = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} + \frac{1}{2}\hbar\omega ; \quad U^{vib} = N \langle E^{vib} \rangle$$

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

Klassisk grense: $k_B T \gg \hbar \omega$

(60)

$$\exp(\hbar \omega / k_B T) \approx 1$$

$$\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1 \approx 1 + \hbar \omega / k_B T - 1 = \hbar \omega / k_B T$$

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

Lave temperaturer: $k_B T \ll \hbar \omega$

$$\Rightarrow C_V^{\text{vib}} / N \approx 0$$

For de fleste toatomige molekyler er $\hbar \omega \gg k_B T \approx 25 \text{ meV}$ ved 300 K. Eks: N_2 : 0.29 eV, O_2 : 0.20 eV.

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

Karakteristisk temperatur for kvantisert system:

$$T_0 = \frac{1}{k_B} (E_1 - E_0)$$

E_0 = laveste energinivå (grunntilstanden)

E_1 = nest laveste ——— (1. eksiterte tilstand)

$$T_0^{\text{vib}} \gg 300 \text{ K} \Rightarrow E^{\text{vib}} \approx \frac{1}{2} \hbar \omega \quad \text{uavh. av } T$$

$$\Rightarrow C_V^{\text{vib}} \approx 0$$

$$T_0^{\text{rot}} \ll 300 \text{ K} \Rightarrow C_V^{\text{rot}} = N k_B \quad \text{i tråd med EPP}$$

$$T_0^{\text{trans}} \ll 1 \text{ K} \Rightarrow C_V^{\text{trans}} = \frac{3}{2} N k_B \quad \text{——— " ———}$$

(61)

Einsteins modell for C for krystaller

Anta at hvert atom tilsvarer 3 uavhengige harmoniske oscillatorer (pga 3 romlige dimensjoner), hver med energi $E_n = n \cdot \hbar \omega$; $n = 0, 1, 2, \dots$. (Nullpunktsenergien $\hbar \omega / 2$ var ikke kjent for Einstein i 1906, men som vi vet påvirker denne ikke varmekapasiteten C .)

Da blir resultatet som for toatomige molekyler, med en ekstra faktor 3 for de 3 dimensjonene:

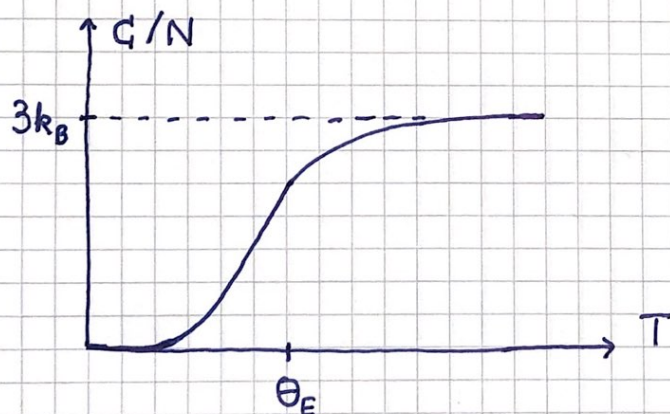
$$\frac{C}{N} = 3k_B \cdot (\Theta_E/T)^2 \cdot \exp(\Theta_E/T) / \{ \exp(\Theta_E/T) - 1 \}^2$$

med karakteristisk temperatur ("Einstein-temperatur")

$$\Theta_E = \hbar \omega / k_B$$

der ulike materialer har ulike vibrasjonsfrekvenser ω .

Kvalitativt:



Klassisk grense:

$$\Theta_E \ll T \Rightarrow C_m = 3R \quad (\text{Dulong-Petits lov})$$

$\uparrow$
 (pr mol)

Sammenheng med termodynamikk

(62)

Har allerede: $U = \langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-E_n/k_B T}$

Hensiktsmessig å innføre $\beta = 1/k_B T$; da er

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

Helmholtz fri energi:

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - T ds - s dT = -p dV - s dT$$

$$\Rightarrow p = -(\partial F / \partial V)_T ; \quad s = -(\partial F / \partial T)_V$$

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

$$\text{ siden } T \frac{\partial F}{\partial T} = T \frac{\partial F}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = -T \frac{\partial F}{\partial \beta} \frac{1}{k_B T^2} = -\beta \frac{\partial F}{\partial \beta}$$

Dermed:

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

$$\Rightarrow \beta F = -\ln Z \Rightarrow F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -k_B T \ln Z$$

$$\text{ og } Z = e^{-\beta F} = e^{-F/k_B T}$$

Som videre gir:

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

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

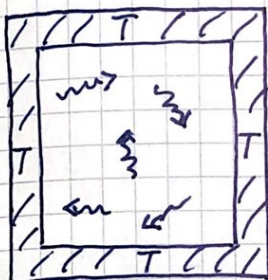
Kjenenskap til Z gir enkel tilgang til termodynamiske størrelser.

6.1, 9.9 (9.6) Stråling

(63)

Fra Maxwells ligninger følger det at akselererte ladninger emitterer elektromagnetiske (EM) bølger.

Ser på hulrom i termisk likevekt med veggene:



Hulrommet fylles med EM bølger, og dermed energi. Bølgene (fotonene) kolliderer med veggene og utøver dermed et trykk.

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

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

Strålingstrykket:



N masseløse partikler (fotoner) i volumet V .

For relativistiske partikler med energi E , masse m , impuls $\vec{P}$:

$$E^2 = (mc^2)^2 + (Pc)^2$$

Fotoner, $m=0$: $E = Pc$

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

Som for massive partikler (s. 50-51):

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

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

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

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

(64)

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

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

$$\Rightarrow u = \frac{T}{3} \frac{du}{dT} - \frac{u}{3} \quad \Rightarrow \quad 4u = T \frac{du}{dT}$$

$$\Rightarrow \frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T} \quad \Rightarrow \quad \ln u = 4 \ln T + \text{konst} = \ln T^4 + \ln \alpha$$

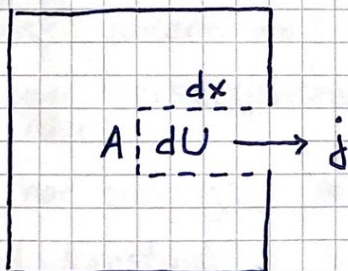
$$\Rightarrow \boxed{u(T) = \alpha T^4} \quad \text{Stefan-Boltzmanns lov}$$

Med QM og Stat Mek (utledes ikke her):

$$\alpha = \pi^2 k_B^4 / 15 \hbar^3 c^3 \quad (\hbar = h/2\pi \approx 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Js})$$

Termodynamikk (k_B), kvantemekanikk ($\hbar$) og relativitetsteori (c) i skjønn forening!

Stråling ut gjennom lite hull i vegg (9.6):



$dU = u \cdot dV = u \cdot A \cdot dx$
 = strålingsenergi i volumet dV ,
 hvorav 50% er på vei
mot hullet

Strålingsintensitet: j = emittert effekt pr flateenhet (W/m^2)

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

$$c_x = c \cdot \cos \theta$$

$$\langle c_x \rangle = \iint c_x d\Omega / \iint d\Omega \quad (d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi)$$

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

$$= c \cdot \frac{1}{2} / 1 = \underline{c/2}$$

Dermed: $j = \frac{c}{4} u$

(65)

dvs: $j(T) = \sigma T^4$ Stefan-Boltzmanns lov

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

Gjelder for et svart legeme:

Absorberer all innkommende stråling, dvs absorpsjonseunen er

$$a(\lambda) = 1 \quad \text{for alle bølglengder } \lambda$$

Siden legemet er i termisk likevekt, må like mye strålingsenergi emitteres, dvs emisjonseunen er

$$e(\lambda) = 1 \quad \text{for alle bølglengder } \lambda$$

Hulrommet med et lite hull i veggen er da en realisering av et svart legeme: All stråling inn gjennom hullet absorberes (i beholderveggene).

Reelle materialer: $a < 1$ og $e < 1$, og begge vil typisk variere med bølglengden. Da er refleksjonseunen r og/eller transmisjonseunen t større enn null.

Vi har selvsagt $a + r + t = 1$ (for alle λ).

Med konstant e blir

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

Eks:

Asfalt $e \approx 0.90$

Tekstiler $e = 0.60 - 0.90$

Polert metall $e \approx 0.05$; $r \approx 0.95$ (speil)

Plancks strålingslov:

(66)

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

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

$$\frac{du}{d\lambda} = \text{---"--- pr bølglengdeenhet} \left(\frac{\text{J/m}^3}{\text{m}} \right)$$

Siden $\nu = c/\lambda$:

$$\frac{du}{d\lambda} = \frac{du}{d\nu} \frac{d\nu}{d\lambda} = -\frac{du}{d\nu} \cdot \frac{c}{\lambda^2} \quad ; \quad \text{dvs} \quad \left| \frac{du}{d\lambda} \right| = \frac{du}{d\nu} \cdot \frac{c}{\lambda^2}$$

Frekvensfordelingen $du/d\nu$ kan utledes slik:

- Anta kubisk hulrom (enkelt) med stående bølger
- Plancks kvantehypotese: Stråling med frekvens ν har kvantisert energi $E_n = n \cdot h\nu$; $n = 0, 1, 2, \dots$ med $h = 6.62607015 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ (Plancks konstant)

$$\langle E \rangle = \sum_n E_n p_n \quad \text{med} \quad p_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \quad ; \quad \beta = 1/k_B T$$

Blir som harmonisk oscillator (s 58-59), dvs

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} \quad \text{pr svingemode}$$

- Antall svingemoder pr frekvensenhet beregnes med en "geometrisk opptelling" av stående bølger som oppfyller Maxwells ligninger (i vakuum) inklusive grensebetingelser for elektrisk og magnetisk felt på hulrommets vegger. Antall svingemoder pr frekvens- og volumenhet er: $8\pi\nu^2/c^3$

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

$$(\Rightarrow u(T) = (k_B T)^4 \cdot \pi^2 / 15 h^3 c^3)$$

Bølglengdefordelingen er dermed:

(67)

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

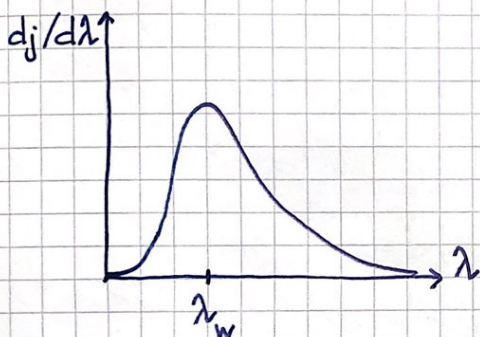
Klassisk grense: $k_B T \gg h\nu$

Da er $\langle E \rangle \approx k_B T$, i samsvar med EPP siden

$u = u_E + u_B = \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2\mu_0} B^2$, dvs to kvadratiske bidrag.

Og $du/d\nu \sim \nu^2$, som observert for lave frekvenser.

Wiens forskyvningslov:



Maksimal $dj/d\lambda$ når

$$\frac{d}{d\lambda} \left(\frac{dj}{d\lambda} \right) = 0, \text{ som tilsvarende}$$

$$\lambda_w = \frac{0.2014 hc}{k_B T} \approx \frac{2.898 \text{ mm} \cdot \text{K}}{T}$$

Eks: Solas overflate: 6000 K $\Rightarrow \lambda_w \approx 500 \text{ nm}$ (blågrønt)

Din — " — : ca 300 K $\Rightarrow \lambda_w \approx 10 \mu\text{m}$ (IR)

Eks: Netto strålingsintensitet mellom parallelle plater

$$\begin{array}{c} \sigma T_1^4 \uparrow \quad \downarrow \sigma T_2^4 \\ \hline T_1 \quad T_2 \end{array} \quad T_2 > T_1 \quad j = \sigma (T_2^4 - T_1^4)$$

Hvis $\Delta T \ll T_1 \approx T_2 \approx \langle T \rangle$: $j \approx 4\sigma \langle T \rangle^3 \Delta T$ (Vis dette)

Eks: Glatte veier med varmegrader

Klar, mørk himmel: $T \approx 260 \text{ K}$



6.2 Magnetiske systemer

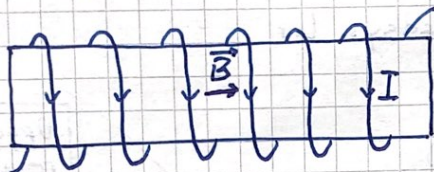
(68)

Betrakter faststoff med atomære magnetiske dipoler med dipolmoment $\vec{m}$. [Evt $\vec{\mu}$]

Da er $V \approx$ konstant $\Rightarrow$ kan se bort fra $p dV$ -arbeid

Men: Arbeid gjøres når dipoler endrer orientering i et magnetfelt $\vec{B}$.

Ser på ideell spole med viklethet $n = N/L$, tverrsnitt A og magnetisk kjerne i volumet $V = A \cdot L$:



$$\Phi = NBA = \text{omsluttet magn. fluks}$$

$$\text{Effekt: } \left(-\frac{d\Phi}{dt}\right) \cdot I = \text{arbeid på omgivelsene, pr tidsenhet}$$

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})$$

↑ ladningene som utgjør strømmen I

$$\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H} = \text{ytte felt}; \quad B_0 = \mu_0 n I$$

$$\vec{M} = \vec{M}/V = \text{magnetisering}; \quad \vec{M} = \sum_i \vec{m}_i = \text{totalt moment}$$

$$\Rightarrow \left(-\frac{d\Phi}{dt}\right) \cdot I = -NA \frac{dB}{dt} \cdot I = -nLA \frac{dB}{dt} \cdot I = -VH \frac{dB}{dt}$$

$$= -V \mu_0 H \frac{dH}{dt} - \mu_0 H \frac{dM}{dt}$$

$$\text{Vakuumergitetthet: } \frac{1}{2} \mu_0 B_0^2 = \frac{1}{2} \mu_0 H^2$$

$\Rightarrow -V \mu_0 H dH/dt$ er endringen i vakuumergien pr tidsenhet, inkluderes dermed ikke i arbeid overført mellom system (det magnetiske materialet) og omgivelser

$$\text{Dermed: } dW = -\mu_0 H dM = \text{arbeid utført på omgivelsene når } \vec{M} \rightarrow \vec{M} + d\vec{M}$$

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

dos som "p dV-system" med $p \rightarrow -\mu_0 H$ og $V \rightarrow M$

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

Eks:

$$G = U + pV - TS \quad \rightarrow \quad G = U - \mu_0 H M - TS$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad \rightarrow \quad dG = -SdT - \mu_0 M dH$$

Eks:

Curies lov: $M = c \cdot H / T$ [Øving 6]
(paramagnet)

Eks:

Adiabatisk avkjøling i paramagnet [Øving 7]

Eks:

Ising-modellen:

Statistisk mekanisk modell for ferromagnetisme

$$E = -J \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j - h \sum_j \sigma_j \quad ; \quad \sigma_j = \pm 1$$

$\uparrow$ nærmeste naboer $\uparrow$ ytre magnetfelt

(spinn "opp" eller "ned")
 $J > 0 \Rightarrow$ parallelle nabospinn foretrukket

Analytisk løsning i 2 dimensjoner av

Lars Onsager i 1944.

$$T_c = \frac{2J}{k_B \ln(1+\sqrt{2})}$$

for faseovergang mellom
ordnet og uordnet fase,
i null ytre felt ($h=0$)

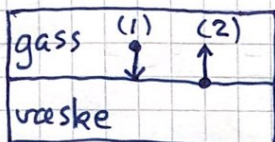
7. Materielt åpne systemer

(70)

7.1 Kjemisk potensial

Vi tillater nå utveksling av partikler mellom system og omgivelser.

Eks 1: Gass-væske fasekontakt



Med væskefasen som system:

(1) Kondensasjon, $dN > 0$

(2) Fordamping, $dN < 0$

Eks 2: Kjemiske reaksjoner



Først en type partikler:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

Kjemisk potensial:

$\mu = (\partial U / \partial N)_{S,V}$ = tilført ($dN > 0$) eller fjernet ($dN < 0$) energi pr partikkel, når S og V holdes konstant

Mer hensiktsmessig med p og T som variable

$\Rightarrow$ Bruker G i stedet for U :

$$G = U + pV - TS$$

$$\begin{aligned} dG &= dU + pdV - TdS + Vdp - SdT \\ &= \mu dN + Vdp - SdT \end{aligned}$$

$\Rightarrow \mu = (\partial G / \partial N)_{p,T}$ = endring i G pr tilført partikkel, når p og T holdes konstant

Med flere typer partikler, dvs en blanding av
c ulike komponenter:

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

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

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_{j \neq i}} = \text{endring i } G \text{ pr tilført}$$

partikkel av type i , når p, T og alle $N_{j \neq i}$
holdes konstant

U, V, S og dermed G er ekstensiv størrelser

Med en type partikler:

$$G(p, T, N) = g(p, T) \cdot N \Rightarrow \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p, T} = \frac{G}{N} = g(p, T); \text{ intensiv}$$

Med flere komponenter:

Ekstensiv G betyr at dersom alle N_i endres %vis
like mye, dvs $N_i \rightarrow \lambda N_i$ og dermed $N \rightarrow \lambda N$, da
endres også G til λG , dvs

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

Da er

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial N_i} \rightarrow \frac{\partial (\lambda G)}{\partial (\lambda N_i)} \text{ uendret, og dermed intensiv,}$$

dvs μ_i avhenger ikke av $N = \sum_{k=1}^c N_k$, men av andelen av
de ulike komponentene, dvs molbrøkene

$$x_j = \frac{N_j}{N} = \frac{n_j}{n}; \quad j=1, 2, \dots, c; \quad n = \sum_{k=1}^c n_k; \quad N_j = N_A \cdot n_j$$

Siden $\sum_{j=1}^c x_j = 1$, er det $c-1$ uavhengige molbrøker

$\Rightarrow \mu_i$ er funksjoner av p, T og $c-1$ uavh. molbrøker

7.2 Likevektsbetingelser

Et system er i likevekt når p , T og alle μ_i er konstante i hele systemet. Hvis ikke får vi

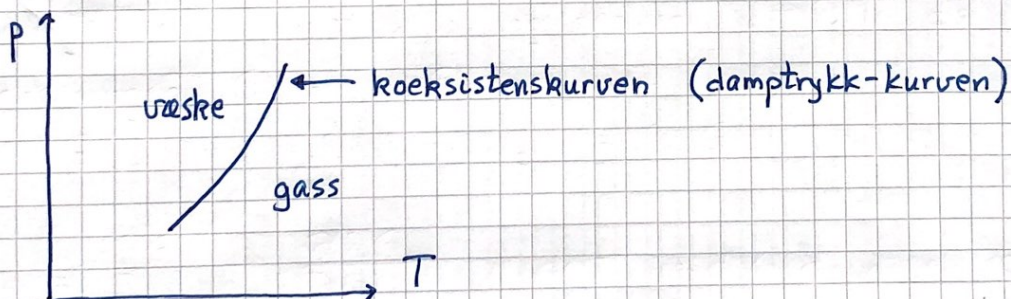
- massestrøm fra høy mot lav p
- varmemstrøm ——— " ——— T
- omfordeling av partikler fra høy mot lav μ_i , inntil G er minimal

Eks: Gass-væske likevekt

gass	μ_g	p	T
væske	μ_v	p	T

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

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



7.3, 4.10 Ideelle blandinger

(73)

Anvendelser:

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

Før blanding: μ_i^0

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

Etter blanding: $\mu_i = ?$

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

Antar ideelle gasser $\Rightarrow$ Felles p og T uendret etter blanding. Også uendret $U = \sum_{i=1}^c U_i$ og $V = \sum_{i=1}^c V_i$

Men blanding er en irreversibel prosess, så entropien øker

$$\text{Før: } G^0 = U + pV - TS^0 = \sum_{i=1}^c G_i^0 = \sum_{i=1}^c \mu_i^0 N_i$$

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

$$\text{Blandingsentropi: } \Delta S_{\text{mix}} = S - S^0$$

$$\Rightarrow G = G^0 - T \Delta S_{\text{mix}}$$

Fra før: Irrev. utvidelse av ideell gass (4.10, Eks 2)

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

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

$$\Rightarrow G = \sum_{i=1}^c N_i (\mu_i^0 + k_B T \ln x_i)$$

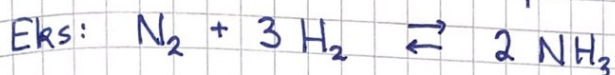
$$\Rightarrow \boxed{\mu_j = \partial G / \partial N_j = \mu_j^0 + k_B T \ln x_j}$$

$$\left[\text{da } \sum_i N_i \frac{\partial}{\partial N_j} \ln \frac{N_i}{N} = \sum_i N \frac{\partial}{\partial N_j} \frac{N_i}{N} = N \frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\sum_i N_i}{N} = 0 \right]$$

7.4 Kjemiske likevekter

(74)

reaktanter $\rightleftharpoons$ produkter



Termodynamisk likevekt ved gitt p og T når G er minimal:

$$dG = V dp - S dT + \sum_i \mu_i dN_i = 0$$

$$dp=0, dT=0 \Rightarrow \sum_i \mu_i dN_i = 0$$

Eks: $-\mu(\text{N}_2) - 3\mu(\text{H}_2) + 2\mu(\text{NH}_3) = 0$

Støkiometriske tall: $\nu_i = \Delta N_i$ pr reaksjon

Molekyltype: X_i

$$\left. \begin{array}{l} \text{Reaksjonsligning: } \sum_i \nu_i X_i = 0 \\ \text{Likevektsbetingelse: } \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{reaktanter: } \nu_i < 0 \\ \text{produkter: } \nu_i > 0 \end{array}$$

Antar ideell blanding: $\sum_i \nu_i (\mu_i^\circ + k_B T \ln X_i) = 0$

$$\Rightarrow \sum_i \nu_i \ln X_i = -\beta \sum_i \nu_i \mu_i^\circ \quad ; \quad \beta = 1/k_B T$$

$$\Rightarrow \sum_i \ln X_i^{\nu_i} = \ln \prod_i X_i^{\nu_i} = -\beta \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$$

$$\Rightarrow \boxed{\prod_i X_i^{\nu_i} = \exp\left(-\beta \sum_i \nu_i \mu_i^\circ\right)}$$

Massevirkningsloven
(Guldberg og Waage, 1864)

Likevektskonstanten: $K(T) = \exp\left(-\sum_i \nu_i \mu_i^\circ / k_B T\right)$

Tabeller (og google, AI osv): Standard Gibbs fri energi ("of formation") ΔG_f° i enheten J/mol, ^{ved 298K} og 1 atm.

Med $\mu^\circ = \Delta G_f^\circ / N_A$ og $N_A k_B = R$ (molar gasskonstant)

er $K(T) = \exp\left(-\sum_i \nu_i \Delta G_f^\circ / RT\right)$

For Haber-Bosch-prosessen, $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$,
ved 298K, 1atm:

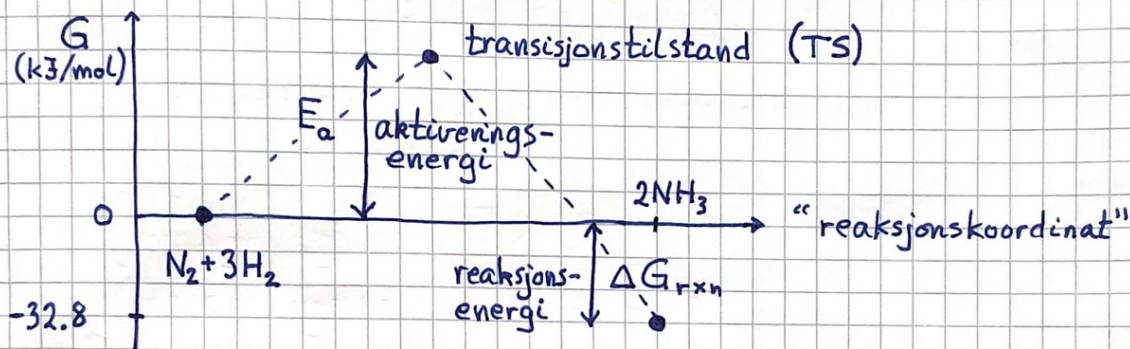
(75)

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

$$\Rightarrow K = \exp \left\{ 32.8 \cdot 10^3 \text{ J/mol} / \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K} \right) \right\} \approx 5.6 \cdot 10^5$$

$\Rightarrow x^2(NH_3) / x(N_2)x^3(H_2) = 5.6 \cdot 10^5$, dvs at denne
likevekten er forskjøvet mot høyre

Verdien av K sier ikke noe om reaksjonshastigheten:



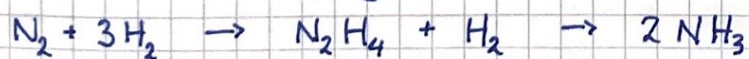
Reaksjonshastigheten $\sim \exp(-E_a / k_B T)$

Likerektkonstanten $= \exp(-\Delta G_{rxn} / RT)$

Hvis $\Delta G_{rxn} < 0$ (dvs $\Delta S_{rxn} < 0$), forskyves likevekten
mot venstre hvis T økes. Men reaksjonen går raskere
når T økes, siden $E_a > 0$ (som regel).

Catal. Lett. 147, 1820-1826 (2017):

Kvantemekaniske beregninger av



uten og med katalysator (Co_3Mo_3N)

8. Faselikevekter

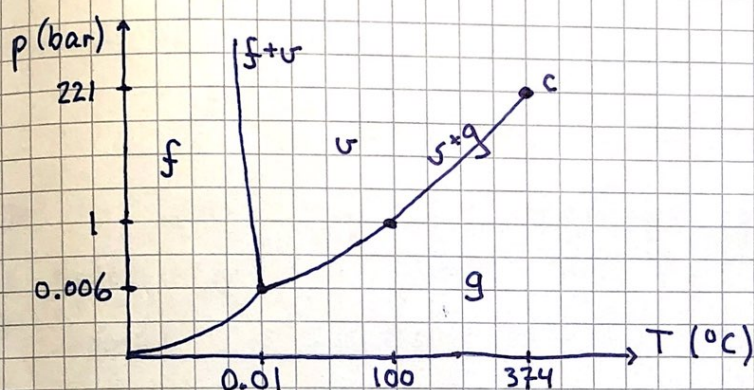
(76)

Fase: Homogent system / delsystem

Eks: Gass, Væske, Fast stoff, Paramagnet, Ferromagnet

Fasediagram: Oversikt over faser i likevekt

Eks: H_2O



f: fast stoff

v: væske

g: gass

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 forsvinner (f.eks. lik massetetthet). Superkritisk fluid for $p > p_c$ og $T > T_c$

Kokepunkt: Damptrykket er like stort som det omgivende trykket, dvs ca 1 atm.

8.1 Gibbs faseregul

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

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_q \quad \text{dvs } N_e = q-1 \text{ ligninger}$$

Termodynamiske variable: $p, T \Rightarrow N_v = 2$ variable

$$\text{Har løsning hvis } N_e \leq N_v \Rightarrow q-1 \leq 2 \Rightarrow q \leq 3$$

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

$q=3$: $f=0$; 2 lign. fastlegger p_t og T_t i trippelpunktet

$q=2$: $f=1$; 1 lign. gir $p(T)$ på koeksistenslinjene

$q=1$: $f=2$; p og T varierer uavh. av hverandre i enfaseområdene

Blanding med $c > 1$ komponenter: (8.6-8.8, 8.11)

(77)

$$\mu_{1i} = \mu_{2i} = \dots = \mu_{gi} \quad (i=1, \dots, c) \Rightarrow c \cdot (g-1) \text{ ligninger}$$

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

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

8.2, 8.3 Clapeyrons ligning

Koeksistenslinjene har stigningstall

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

der L = latent varme, T = temperatur og ΔV = volumendring i faseovergangen. Bevis:

- Likevekt mellom to faser for gitt p og T når $\mu_1 = \mu_2$
- For N molekyler i hver fase er da $G_1 = G_2$ fordi $G = \mu \cdot N$
- Da er $dG_1 = dG_2$ når $(p, T) \rightarrow (p+dp, T+dT)$ langs koeksistenslinjen, dvs $V_1 dp - S_1 dT = V_2 dp - S_2 dT$,
dvs $dp/dT = (S_2 - S_1) / (V_2 - V_1)$
- Med $S_2 - S_1 = L/T$ og $V_2 - V_1 = \Delta V$ får vi

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

Fordampings- og sublimasjonskurven:

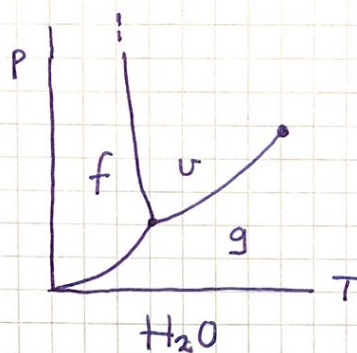
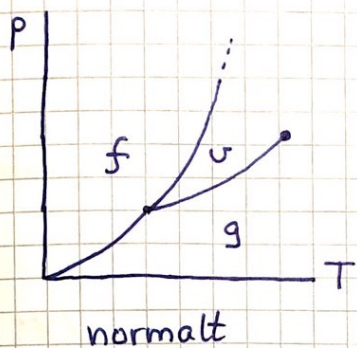
$$L > 0 \text{ og } \Delta V > 0 \Rightarrow dp/dT > 0$$

Smeltekurven:

$L > 0$ og ΔV liten og som regel positiv

$\Rightarrow$ bratt med $dp/dT > 0$

Unntak: $\Delta V < 0$ når is smelter $\Rightarrow dp/dT < 0$ for H_2O



Gode antagelser når den ene fasen er gass:

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

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{Lp}{nRT^2} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{l dT}{RT^2} ; l = \frac{L}{n}$$

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

med (p_0, T_0) en kjent referanse, f.eks. trippelpunktet

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

$$l_{\text{sub}} = 678 \text{ ---} = 51 \text{ ---}$$

$$p_t = 612 \text{ Pa}, T_t = 273.16 \text{ K}$$

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

med

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ = det faktiske partialtrykket av H_2O i lufta

$p(T)$ = likevektstrykket = metningsstrykket = det maksimale damptrykket ved den aktuelle temperaturen T

Eks: Tørr vinterluft

Uteluft ved -20°C og $\phi_u = 100\%$ kommer inn i huset og varmes opp til $+22^{\circ}\text{C}$. Hva blir ϕ_i ?

Løsn: $\phi_i = 100\% \cdot p(253\text{ K}) / p(295\text{ K})$

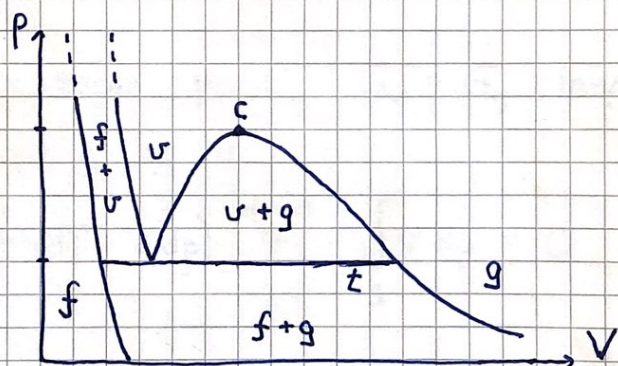
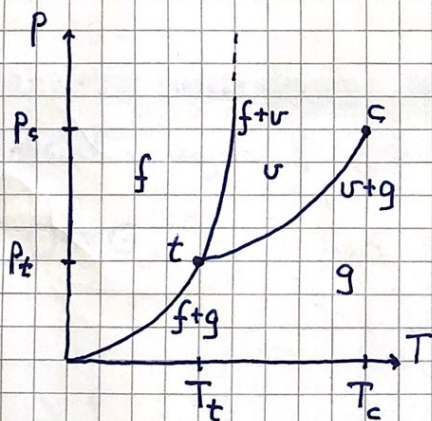
$$p(253\text{ K}) = 612\text{ Pa} \cdot \exp\left\{\frac{l_{\text{sub}}}{R}\left(\frac{1}{273\text{ K}} - \frac{1}{253\text{ K}}\right)\right\}; \quad l_{\text{sub}} = 51\text{ kJ/mol}$$

$$p(295\text{ K}) = 612\text{ Pa} \cdot \exp\left\{\frac{l_f}{R}\left(\frac{1}{273\text{ K}} - \frac{1}{295\text{ K}}\right)\right\}; \quad l_f = 45\text{ kJ/mol}$$

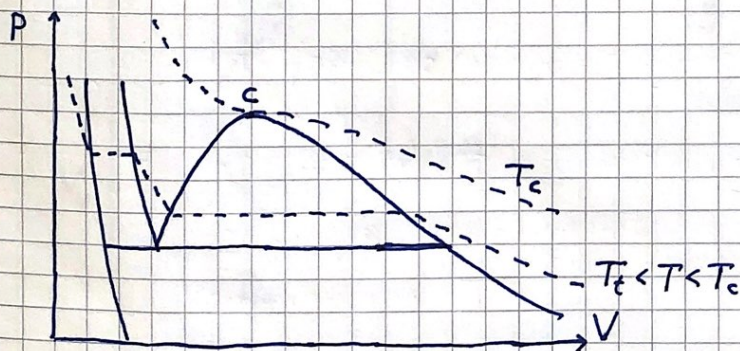
$$\Rightarrow \phi_i = 100\% \cdot 103.6\text{ Pa} / 2684.6\text{ Pa} \approx \underline{4\%}$$

8.4, 8.5 Fasediagram i 3D. Krittisk punkt

Koeksistenskurvene $p(T) \rightarrow$ Koeksistensflater $p(V, T)$
som videre kan projiseres på (p, V) -planet.



Isotermier:



Krittisk isotherm: $(\partial p / \partial V)_c = 0$; $(\partial^2 p / \partial V^2)_c = 0$ (sadelpunkt)

Med van der Waals tilstandsligning ($n=1 \text{ mol}$):

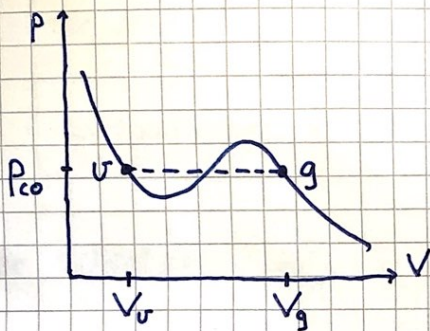
(80)

$$p(V,T) = RT/(V-b) - a/V^2$$

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

Ert kan exp. verdier for T_c og p_c brukes til å bestemme a og b .

vdW-isoterm for $T < T_c$:

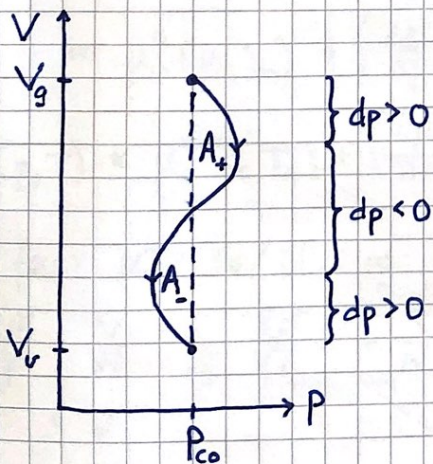


$p_{co} = p_{\text{likevektstrykket}}$

dp/dV er ufysisk

Maxwells konstruksjon for å fastlegge p_{co} : $G_u = G_g$ langs koeksistenslinjen (----) mellom g og u

$$\Rightarrow 0 = G_u - G_g = \int_g^u dG = \int_g^u (-SdT + Vdp) \stackrel{dT=0}{=} \int_g^u Vdp = 0$$



$$\int_g^u Vdp = 0$$

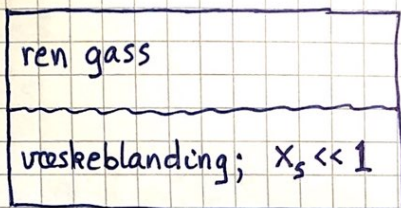
når $A_+ = A_-$

8.6-8.8 Faselikereakter for tynne oppløsninger

81

Antagelser:

- Kun litt løst stoff (molbrøk $x_s \ll 1$) og kun i væskefasen
- Ideell blanding: $\mu = \mu^\circ + k_B T \ln x$ (s. 73)
(OK viser eksperimenter)



(evt. rent fast stoff
og væske med løst stoff)

Før tilsats: $\mu_u^\circ(p_0, T_0) = \mu_g^\circ(p_0, T_0)$

Etter tilsats: $\mu_u(p, T, x) = \mu_g^\circ(p, T)$; $x = 1 - x_s$

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

$\Rightarrow$ vi kan linearisere (dvs rekkeutvikle til 1. orden)
i x_s , Δp og ΔT

$$\mu_u(p, T, x) = \mu_u^\circ(p, T) + k_B T \ln(1 - x_s)$$

$$\approx \mu_u^\circ(p_0, T_0) + \left(\frac{\partial \mu_u^\circ}{\partial p}\right)_0 \Delta p + \left(\frac{\partial \mu_u^\circ}{\partial T}\right)_0 \Delta T - k_B T_0 x_s$$

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

Fra før: $\mu^\circ = G/N$ og $dG = V dp - S dT$ (s. 71 og s. 43)

$$\Rightarrow \frac{\partial \mu^\circ}{\partial p} = \frac{V}{N} \quad \text{og} \quad \frac{\partial \mu^\circ}{\partial T} = -\frac{S}{N}$$

$$= v \quad = -s \quad (\text{volum og entropi pr partikkel})$$

$$\Rightarrow \underline{v_u \Delta p - s_u \Delta T - k_B T_0 x_s = v_g \Delta p - s_g \Delta T}$$

(82)

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

Antar (som før) $U_g \gg U_v$ og ideell gass

$$\Rightarrow U_g - U_v \approx U_g = V_g / N = k_B T_0 / p_0$$

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

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

$$S_g - S_v = \Delta S_f / N = L_f / T_0 N = n \cdot l_f / T_0 n N_A = l_f / T_0 N_A$$

$$(S_g - S_v) \Delta T = k_B T_0 x_s = R T_0 x_s / N_A$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta T / T_0 = (R T_0 / l_f) x_s}$$

der l_f = molar fordampingsvarme

Frysepunktnedsettelse:

Som ovenfor, med $l_f \rightarrow -l_{sm} = -$ molar smeltevarme

$$\Rightarrow \boxed{\Delta T / T_0 = - (R T_0 / l_{sm}) x_s}$$

Disse tre resultatene kalles Raoult's lover

Eks 1: Sammenlign endring i kokepunkt og frysepunkt for vann.

$$\text{Løsn 1: } l_f / l_{sm} = (2272 \text{ J/g}) / (335 \text{ J/g})$$

$$T_0^f / T_0^{sm} = 373 \text{ K} / 273 \text{ K}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta T_{sm}}{\Delta T_k} = \left(\frac{T_0^{sm}}{T_0^f} \right)^2 \cdot \frac{l_f}{l_{sm}} \approx 3.6$$

Eks 2: Midlere frysepunkt i havet

(83)

Løsn 2: Mest NaCl, ca 35 g/L, 58.44 g/mol.

$\Rightarrow 0.60 \text{ mol NaCl pr L} \Rightarrow 1.20 \text{ mol ioner pr L (Na}^+ \text{ og Cl}^-)$

$\text{H}_2\text{O: (1000 g/L)/(18 g/mol) = 55.6 mol/L ; } l_{sm} = 6 \text{ kJ/mol}$

$\Rightarrow X_s = 1.20 / (55.6 + 1.20) = 0.021$

$\Rightarrow \Delta T = -RT_0^2 X_s / l_{sm} = -2.2 \text{ K} \Rightarrow T_{sm} = -2.2^\circ\text{C}$

Eks 3: Koke egg på fjellet

Fra s.6: $p(z) = p(0) \exp(-z/H)$ med $H = RT/mg \approx 8 \text{ km}$

hvis $T \approx 273 \text{ K}$ og $m = 0.029 \text{ kg/mol}$.

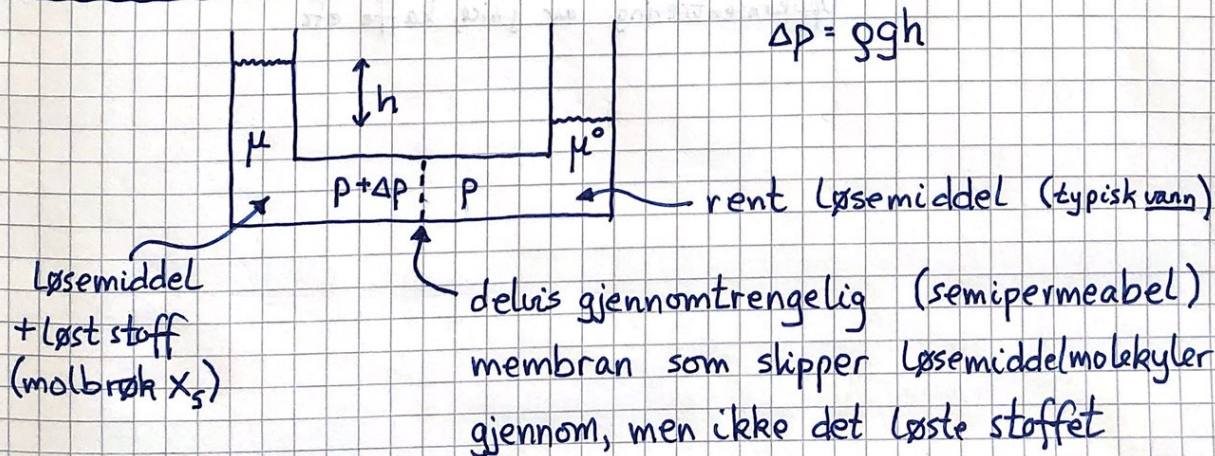
$z = 800 \text{ m} \Rightarrow p \approx 0.9 \text{ atm}$

Uten salt i kokevannet reduseres kokepunktet med

$\Delta T \approx RT^2 \Delta p / l_f p \approx 3 \text{ K}$ (med $T = 373 \text{ K}$, $l_f = 40 \text{ kJ/mol}$, $\frac{\Delta p}{p} = 0.1$)

Må tilsette salt til ionemolbrøk $X_s = |\Delta p/p| = 0.1$ for å redusere damptrykket til 0.9 atm ved 100°C , slik at eggene kokes ved 100°C . Krever ca 175 g salt pr liter vann, så like greit å koke eggene litt lengre enn hjemme.

8.11 Osmose



$\Rightarrow$ Netto transport av vannmolekyler fra høy konsentrasjon (rent vann) til lavere konsentrasjon (oppløsningen), inntil $\mu = \mu^\circ$

Likerektskriterium for Løsemiddelet:

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

Ideell blanding og linearisering gir:

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

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

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

van't Hoffs lov for osmotisk trykk
med n mol løst stoff i volum V
ved temperatur T

Anvendelser / Eksempler:

Ferskvannsproduksjon ved omvendt osmose av sjøvann	} øring?
Saltkraftverk der elver renner ut i saltvann	
Celler og cellevegger	
Planterøtters opptak av vann fra jorda	

10. Varmetransport og diffusjon

(85)

Temperaturforskjeller (-gradienter) $\Rightarrow$ Varmetransport
Konsentrasjonsforskjeller (-) $\Rightarrow$ Diffusjon (Feks. osmose)

Mekanismer for varmeoverføring:

- Stråling [s. 63-67 ; Lab 1]
- Konveksjon
- Varmedledning

Konveksjon: Varmeoverføring pga strømming.

Naturlig (fri) konveksjon:

Strømming av fluidet (gass eller væske) pga tetthetsgradienter, som oppstår pga temperaturgradienter.

Eks: Oppdrift av varm luft, nedfall av kald luft.

Hvis trykket er konstant, er tettheten $\rho = m/V = p/RT$ omvendt prop. med temperaturen. I en væske oppstår typisk en sirkulasjon. Netto resultat er varmeoverføring.

Tvingen konveksjon:

Ekstern kraft (feks. vifte, vind), forårsaket av noe annet enn interne temperaturgradienter, framtvinger strømming av fluidet. Gir varmetransport hvis fluidet strømmer til områder med en annen temperatur enn der det kom fra.

Kombinert masse- og varmestrøm blir fort komplisert.

Forenkles med empiriske varmeovergangstall α som uttrykker proporsjonalitet mellom temperaturforskjell og varmestrøm.

Dvs: $j = \alpha \cdot \Delta T$

(86)

der j = overført varmeeffekt pr flateenhet (W/m^2)

ΔT = temp.forskjellen mellom en materialoverflate og det omgivende fluidet (f.eks. Luft eller vann)

Type konveksjon	Fluid	α ; typiske verdier (W/m^2K)
Naturlig	Gass	5 - 25
— " —	Væske	50 - 1000
Tvingen	Gass	25 - 250
— " —	Væske	500 - 10 000

10.3, 10.4 Varmedledning

Empirisk:

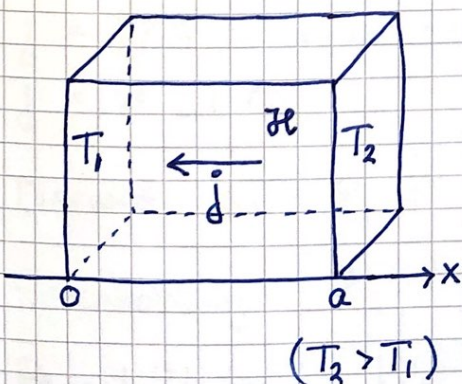
$$\vec{j} = -\kappa \nabla T$$

Fouriers Lov

κ = materialets varmedledningsevne (W/Km)

Mikroskopisk: Partikler med høy kinetisk energi (høy T) overfører energi til partikler med lavere kinetisk energi (lav T).

Stasjonær varmedledning i 1D: Da er j uavhengig av x .
(Hvis ikke blir T tidsavhengig)



Dermed: ∇T er konstant

$$\Rightarrow \frac{dT}{dx} = \frac{T_2 - T_1}{a}$$

$$\Rightarrow j = -\frac{\kappa}{a} (T_2 - T_1)$$

$$= -\frac{\kappa}{a} \Delta T$$

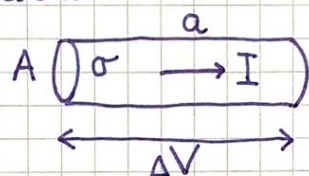
	Luft [†]	"Glava"	Vann	Is	Glass	Tre	Stål	Diamant	(87)
κ (W/Km)	0.026	0.035	0.61	2.2	1	0.15	45	2000	

Ohms lov: $\vec{j} = \sigma \vec{E} = -\sigma \nabla V$

Fouriérs lov: $\vec{j} = -\kappa \nabla T$

Alt vi kan om strøm og motstand i elmag kan vi nå "oversette" direkte til varme-strøm og varmemotstand.

Elektrisk motstand:



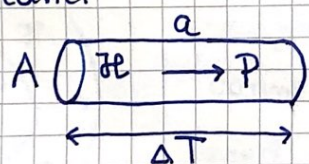
σ = elektrisk ledningsevne

$j = I/A$ = strømtetthet; $I = \frac{dQ}{dt}$; Q = ladning

$j = \sigma E$ og $\Delta V = E \cdot a \Rightarrow j = \sigma \Delta V / a$

Dermed: $\Delta V = R \cdot I$ med $R = a / \sigma A$; $[R] = \frac{V}{A} (= \Omega)$

Varmemotstand:



κ = varmeledningsevne

$j = P/A$ = varmestrømtetthet; $P = \frac{dQ}{dt}$; Q = varme

$j = \kappa \Delta T / a$

Dermed: $\Delta T = R_Q \cdot P$ med varmemotstand $R_Q = a / \kappa A$; $[R_Q] = \frac{K}{W}$

Seriekobling: $R_Q = R_Q^{(1)} + R_Q^{(2)} + \dots$

Parallellkobling: $1/R_Q = 1/R_Q^{(1)} + 1/R_Q^{(2)} + \dots$

Ert: $G_Q = \kappa A/a = \text{varmekonduktans}$; $P = G_Q \cdot \Delta T$ (88)

Parallellkobling: $G_Q = G_Q^{(1)} + G_Q^{(2)} + \dots$

Eks: Yttervegg (reisverk)

-10°C	tre	glava	tre	+20°C
ute	3cm	20 cm	3cm	inne

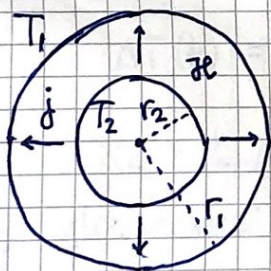
Seriekobling: $R_Q = \left(2 \cdot \frac{0.03}{0.15 \cdot 1} + \frac{0.20}{0.035 \cdot 1} \right) \frac{\text{K}}{\text{W}} = 6.1 \frac{\text{K}}{\text{W}}$
for 1 m^2 av vegg.

Effekt tap pr m^2 : $P = \Delta T / R_Q = 4.9 \text{ W}$

$\Delta T(\text{glava}) = P \cdot R_Q(\text{glava}) = 4.91 \text{ W} \cdot 5.71 \text{ K/W} = 28 \text{ K}$

$\Delta T(\text{trelagene}) = P \cdot R_Q(\text{tre}) = 4.91 \text{ W} \cdot 0.4 \text{ K/W} = 2 \text{ K}$

Sylindersymmetri: Øving 10, nr 5



Grensebetingelser: $T(r_1) = T_1$, $T(r_2) = T_2$

Stasjonær varmeledning $\Rightarrow$ Like mye varmeeffekt gjennom enhver sylinderflate med radius $r_2 < r < r_1$ og lengde L , dvs areal $A(r) = 2\pi r L$

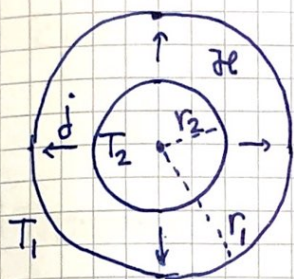
Dermed:

$$\vec{j} = \hat{r} j(r) ; \quad \nabla T = \hat{r} \frac{dT}{dr} ; \quad j(r) = \frac{P}{A(r)}$$

$$\Rightarrow \frac{P}{2\pi r L} = -\kappa \frac{dT}{dr} \Rightarrow \int_{r_2}^{r_1} \frac{P}{L r} dr = -2\pi \kappa \int_{T_2}^{T_1} dT$$

$$\Rightarrow \frac{P}{L} = \frac{2\pi \kappa (T_2 - T_1)}{\ln(r_1/r_2)} = \text{radiell varmeeffekt pr lengdeenhet}$$

Kulesymmetri:



Like mye varmeeffekt P gjennom (89)

ethvert kuleskall med radius $r_2 < r < r_1$

og areal $A(r) = 4\pi r^2$

$$\Rightarrow \frac{P}{4\pi r^2} = -\kappa \frac{dT}{dr} \Rightarrow P = \frac{4\pi \kappa (T_2 - T_1)}{1/r_2 - 1/r_1}$$

Newtons avkjølingslov:

Hvordan avkjøles (evt oppvarmes) et endelig system, med varmekapasitet C , via varmeledning til (evt fra) et omgivende reservoar med konstant temperatur T_0 ?

Vi antar en varmemotstand R_Q mellem systemet og reservoaret, men ingen indre varmemotstand i systemet.

Dvs samme $T(t)$ i alle deler av systemet. Dermed:

$$\Delta T(t) = T(t) - T_0 = R_Q \cdot P(t) ; P(t) = -\frac{dQ}{dt} = -C \frac{dT}{dt}$$

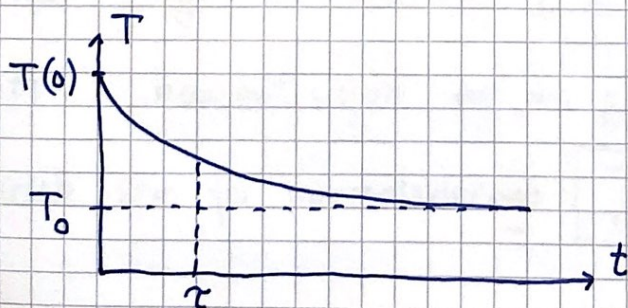
Har $dT/dt = d\Delta T/dt$ slik at $\frac{d\Delta T}{\Delta T} = -\frac{dt}{R_Q C}$, med løsning

$$\Delta T(t) = \Delta T(0) e^{-t/\tau} ; \tau = R_Q C$$

$$1D : R_Q = L/\kappa A$$

$$2D, \text{ sylinderskall : } R_Q = \frac{\ln(r_1/r_2)}{2\pi \kappa L}$$

$$3D, \text{ kuleskall : } R_Q = \frac{1/r_2 - 1/r_1}{4\pi \kappa}$$



Varmeledningsligningen:

(90)

Energibevarelse uttrykkes ved en kontinuitetsligning:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = 0 \quad ; \quad u = \text{energi pr volumenhett}$$

[Tilsvarende for masse, ladning og sannsynlighet, jf. hhv. TFY4163, FY1003 og TFY4215]

For volum V : $C_V = \frac{dU}{dT} = V \frac{du}{dT} \Rightarrow du = c \cdot dT$; $c = C_V/V$

Dermed: $\partial u / \partial t = c \partial T / \partial t$

Fouriers lov: $\vec{j} = -\kappa \nabla T \Rightarrow \nabla \cdot \vec{j} = -\nabla \cdot (\kappa \nabla T)$

Anta homogent stoff med konstant κ :

$$\nabla \cdot \vec{j} = -\kappa \nabla^2 T \quad ; \quad \nabla^2 = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$$

Dermed:

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \nabla^2 T}$$

Varmeledningsligningen

$D_T = \kappa / c = \text{termisk diffusivitet} \quad (\text{m}^2/\text{s})$

$c = \text{varmekapasitet pr volumenhett} \quad (\text{J}/\text{K m}^3)$

$\kappa = \text{varmeledningsevne} \quad (\text{W}/\text{K m})$

10.6, 10.8 Diffusjon

er netto transport av partikler pga konsentrasjonsforskjeller.

Altså ikke strømming pga trykkforskjeller; andre typer partikler sørger for konstant total konsentrasjon.

$n(\vec{r}, t) = \text{konsentrasjon av en gitt type partikler}$

Empirisk som for varmeledning:

$$\boxed{\vec{j} = -D \nabla n}$$

Ficks lov

$\vec{j}$ = netto antall partikler av gitt type gjennom en flate, pr tids- og flateenhet ($1/m^2s$)

n = antall slike partikler pr volumenhet ($1/m^3$)

D = diffusjonskonstanten (m^2/s)

Kontinuitetsligning for partikkelbevarelse:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = 0$$

Kombinert med Ficks lov og en antagelse om homogene omgivelser - og dermed konstant D - gir

$$\boxed{\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n}$$

Diffusjonsligningen

Noen tallverdier for D (cm^2/s ved $20^\circ C$ og $1 atm$):

• I luft: $D_{CO_2} = 0.16$, $D_{H_2O} = 0.24$

I vann: $D_{CO_2} = 1.7 \cdot 10^{-5}$

• Ladbærere i Si (silisium; en halvleder)

Elektroner: $D_n = 39$

Hull: $D_p = 12$

Avsluttende eksempler:

92

Eks 1: Skalering

Hvis det tar 12 minutter å koke en potet på 30g, hvor lang tid trenger en potet på 120g?

Løsn 1: Varmeledningsligningen er uendret hvis lengder skaleres med en faktor α og tid skaleres med α^2 :

$$\frac{\partial T}{\partial (\alpha^2 t)} = D_T \left(\frac{\nabla}{\alpha} \right)^2 T \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial T}{\partial t} = D_T \nabla^2 T$$

Her er $\alpha = (120/30)^{1/3}$ så koketida øker til

$$12 \text{ min.} \cdot \alpha^2 = 12 \text{ min.} \cdot 4^{2/3} \approx 30 \text{ min.}$$

Eks 2: Is på innsjø

Anta konstant temp. 0°C i vannet og en konstant lavere temp. i lufta. Anta varmeledning kun gjennom isen.

Hvordan øker istykkelsen med tida?

Løsn 2: Hvis istykkelsen øker fra z til $z+dz$, frigjøres det på et areal A en varmemengde

$$dQ = l_{sm} \cdot dm = l_{sm} \cdot \rho \cdot A \cdot dz$$

når l_{sm} = smeltevarme pr masseenh. og ρ = masse pr volumenhet.

Fouriers lov: $j = \kappa \Delta T / z$ med $j = dQ / A dt = l_{sm} \rho dz / dt$

Dermed: $z dz = (\kappa \Delta T / l_{sm} \rho) dt$, som med $z(0) = 0$

integreres til:

$$z(t) = \sqrt{2 \kappa \Delta T / l_{sm} \rho} \sqrt{t}$$

Med $\kappa = 2.2 \text{ W/Km}$, $\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$ og $l_{sm} = 334 \text{ kJ/kg}$ blir

$$z(t; \Delta T) = 0.1148 \sqrt{t \Delta T} \text{ mm med } t \text{ og } \Delta T \text{ i hhv s og K.}$$

10 timer med 5 kuldegrader gir istykkelse 49 mm.

Eks 3: Temperatursvingninger i bakken

(93)

Anta harmoniske svingninger på overflaten, ^(z=0) med periode $2\pi/\omega$ lik et år, evt et døgn:

$$T(0,t) = T_0 + T_1 \cos \omega t$$

Sommer (evt dag): $t=0$; Vinter (evt natt): $t=\pi/\omega$.

Ligning for $T(z,t)$:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} ; D_T \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$

Prøver $T(z,t) = T_0 + T_1 e^{ikz} e^{-i\omega t}$

der $\text{Re } T$ oppfyller grensebetingelsen $T(0,t)$ ovenfor.

Innsetting gir $-i\omega = -D_T k^2$

$$\Rightarrow k = \sqrt{i\omega/D_T} = (1+i) \sqrt{\omega/2D_T} \quad [\text{da } \sqrt{i} = e^{i\pi/4} = \frac{1+i}{\sqrt{2}}]$$

$$\Rightarrow T(z,t) = T_0 + T_1 \exp(-\sqrt{\omega/2D_T} z) \cos(\sqrt{\omega/2D_T} z - \omega t)$$

dvs en dempet bølge nedover i bakken.

Årstidsvariasjoner: $\sqrt{2D_T/\omega} \approx 2.24 \text{ m}$; $\omega = 2 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$

$\Rightarrow T(z,t)$ i motfase med $T(0,t)$ i dybde $z \approx 7 \text{ m}$, dvs kaldest om sommeren, men små variasjoner siden $\exp(-\pi) \approx 0.043$

Døgn-variasjoner: $\sqrt{2D_T/\omega} \approx 14 \text{ cm}$; $\omega = 7.27 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

$\Rightarrow$ Variasjoner av betydning ned til dybde 30-40 cm

Eks 4: Diffusjon med en lokalisert kilde

(94)

Anta N molekyler nær origo ved $t=0$. Hvor raskt sprer molekylene seg utover?

Løsn 4: Ligningen $\partial n / \partial t = D \nabla^2 n$ viser at i avstand d fra kilden tar det en tid av størrelsesorden d^2/D før en "betydelig" andel av molekylene har nådd fram. Evt, etter en tid t har molekyler diffundert til en avstand av størrelsesorden $\sqrt{D \cdot t}$.

Jf. RC-krets: $-RI - Q/C = 0 \Rightarrow dQ/dt = -Q/RC$

$\Rightarrow \tau = RC$ er karakteristisk tid.

Evt. RL-krets: $-RI - L dI/dt = 0 \Rightarrow dI/dt = -I/(L/R)$

$\Rightarrow \tau = L/R$ er karakteristisk tid.

Små molekyler i luft: $D \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (s. 91)

$\Rightarrow \sqrt{D \cdot t} \approx 3 \text{ cm}$ etter 1 minutt og 27 cm etter 1 time

Eksakt løsning med $n(\vec{r}, 0) = N \delta(\vec{r})$:

$$n(\vec{r}, t) = n(r, t) = N \cdot (4\pi Dt)^{-3/2} \cdot \exp(-r^2/4Dt)$$

[Vis dette ved innsetting; $\nabla^2 = \partial^2/\partial r^2 + (2/r)\partial/\partial r$ ved kulesymmetri]

$$\Rightarrow \langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \int r^2 n(r, t) d^3r = \frac{4\pi}{N} \int_0^\infty r^2 n(r, t) r^2 dr = 6Dt$$

[Se s. 53; Gaussintegral $\frac{1}{2} I_4$ med $b = 1/4Dt$]

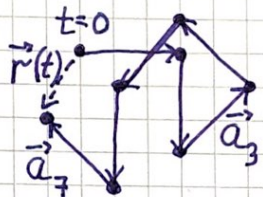
Midlere diffusjonslengde:

$$d(t) = \sqrt{\langle r^2(t) \rangle} = \sqrt{6Dt}$$

Eks 5: Virrevandring (Random walk)

(95)

Vi kan beskrive diffusjon som molekylers bevegelse, steg for steg med lengde a og fart v , i tilfeldig retning:



$$\vec{r}(t) = \vec{r}(M \cdot \Delta t) = \sum_{j=1}^M \vec{a}_j$$

er molekylets forflytning(-vektor) etter M steg, hvert med varighet $\Delta t = a/v$

Midlere diffusjonslengde:

$$\begin{aligned} \sqrt{\langle r^2(t) \rangle} &= \sqrt{\langle \vec{r}(t) \cdot \vec{r}(t) \rangle} = \left\{ \left\langle \sum_{j=1}^M \vec{a}_j \cdot \sum_{k=1}^M \vec{a}_k \right\rangle \right\}^{1/2} \\ &= \left\{ \sum_j \sum_k \langle \vec{a}_j \cdot \vec{a}_k \rangle \right\}^{1/2} = \left\{ a^2 \sum_j \sum_k \delta_{kj} \right\}^{1/2} = \sqrt{M} a \end{aligned}$$

ettersom hvert steg er i helt tilfeldig retning.

Etter M steg er $t = M \cdot \Delta t = M \cdot a/v$ slik at $\sqrt{M} a = \sqrt{v a t}$

I realiteten har ikke alle molekyler samme fart, og alle steg er ikke like lange, så vi får erstatte v og a med middelværdier,

$\lambda = \langle a \rangle$ = midlere fri veilengde (mellom kollisjoner)

$\langle v \rangle$ = midlere partikkelfart

$$\Rightarrow \sqrt{\langle r^2(t) \rangle} = \sqrt{\langle v \rangle \lambda t}$$

som sammenlignet med Eks 4, $\sqrt{\langle r^2(t) \rangle} = \sqrt{6Dt}$, viser at diffusjonskonstanten D er proporsjonal med λ og $\langle v \rangle$.

[Dette er også utledet i 10.7 i boka, for gasser.]