

Hovedtema:

- I. Termodynamikk (PCH 1-8)
- II. Kinetisk gasteori og statistisk mekanikk (9)
- III. Transportfenomener (10)

I. Termodynamikk

Tilstandsvariable og -funksjoner:

$V, U, S, H, F, G, N \dots$ (mengdeproporsjonale; ekstensive)

$T, p, \rho, \mu \dots$ (mengdeuavhengige; intensive)

Tilstandsligning: $f(p, V, T) = 0$ (implisitt funksjon)

Eks: Ideell gass: $pV = NkT$

van der Waals: $(p + a N^2/V^2)(V - Nb) = NkT$

Prosess: endring i systemets tilstandsvariable

Prosessvariable: W (arbeid), Q (varme)

Reversibel prosess: kvasistatisk, systemet er hele tiden i termodynamisk likevekt med omgivelsene

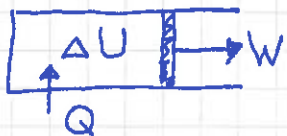
Irreversibel prosess: kan ikke reverseres, dvs system og omgivelser kan ikke bringes tilbake til utgangspunktet

Varme (Q) = energioverføring pga temperaturforskjeller

Arbeid (W) = andre former for energioverføring

Indre energi (U) = systemets energi

Energibevarelse:



$$Q = \Delta U + W$$
$$dQ = dU + dW$$

1. hovedsetning

Reversibel gassutvidelse: $W = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV$



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

med $V = \text{konst}$: $C_V = (\Delta Q / \Delta T)_V$

med $p = \text{konst}$: $C_p = (\Delta Q / \Delta T)_p > C_V$

Spesifikke varmekapasiteter:

pr masseenhet: $c = C / M$

pr mol (molar): $c_m = C / n$ ($n = N / N_A$)

pr volumenhet: C / V

pr partikkel: C / N

Latent varme (L) = varme tilført ved faseovergang

$f \rightarrow v$: smeltevarme L_{sm}

$v \rightarrow g$: fordampingsvarme L_f

$f \rightarrow g$: sublimasjonsvarme L_{sub} ($\approx L_{sm} + L_f$)

Ved faseovergang er $C = \frac{L}{\Delta T} \xrightarrow{\Delta T \rightarrow 0} \infty$

Ulike reversible prosesser:

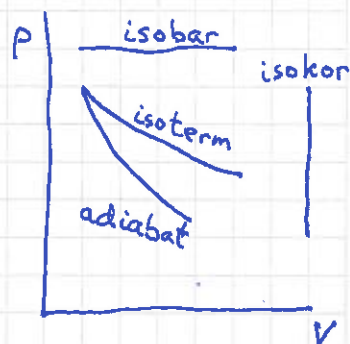
isoterm: $T = \text{konst.}$

adiabatisk: $Q = 0$ (isentropisk, $S = \text{konst.}$, hvis reversibel)

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

isokor: $V = \text{konst.}$

isentalpisk: $H = \text{konst.}$ ($H = U + pV$)

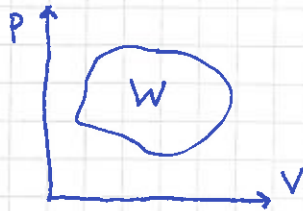


Adiabater, ideell gass:

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

$$\gamma = C_p / C_v = \text{adiabatkonstanten} \quad (\gamma > 1)$$

Reversibel kretsprosess:

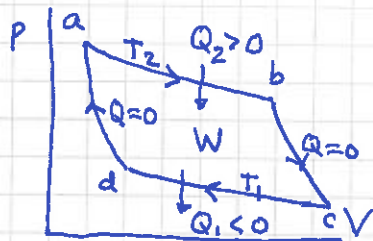


$$\Delta U = 0$$

$$Q = W$$



Carnotprosessen:



Med ideell gass:

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

$$Q_1 = W_{cd} = nRT_1 \ln(V_d/V_c) = -\frac{T_1}{T_2} Q_2$$

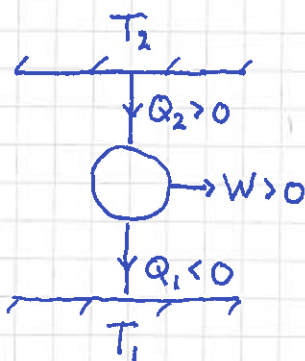
(siden $V_d/V_c = V_a/V_b$)

$$W = Q_2 + Q_1 = Q_2 (1 - T_1/T_2)$$

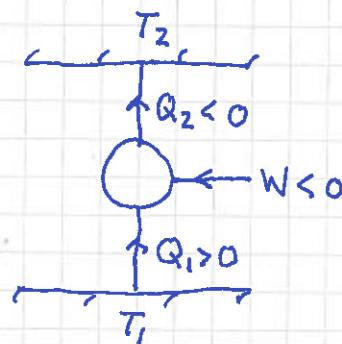
Varmekraftmaskin: Arbeid fra varme. Virkningsgrad = utført arbeid / tilført varme: $\eta = W/Q_2$

Kjøleskap, varmepumpe: Varme fra arbeid. Nytte = fjernet varme Q_1 , evt. tilført varme Q_2 . Kostnad = W.

Effektfactorer: $\epsilon_K = |Q_1/W|$, $\epsilon_V = |Q_2/W|$



$$\eta = W/Q_2$$

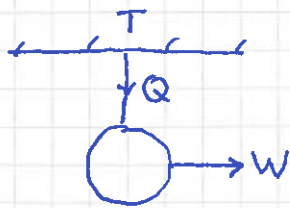


$$\text{Carnot-Kjøleskap: } \epsilon_K^c = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

$$\text{Carnot: } \eta_c = 1 - T_1/T_2$$

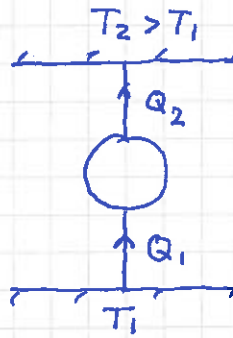
$$\text{Carnot-Varmepumpe: } \epsilon_V^c = \frac{T_2}{T_2 - T_1}$$

2. hovedsetning:



Ikke mulig (Kelvin)

\Leftrightarrow



Ikke mulig
(Clausius)

Carnots teorem: $\eta \leq \eta_c = 1 - T_1/T_2$ (følger av 2.HS)

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

Reversibel kretsprosess: $\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$

$\Rightarrow \delta Q_{rev}/T$ er totalt differensial!

Entropi: S , en tilstandsfunksjon, $dS = \delta Q_{rev}/T$

Den termodynamiske identitet: $T dS = dU + p dV$

(1.HS for reversibel prosess, med bruk av 2.HS)

PCH 4.18: $(\partial U/\partial V)_T = T (\partial p/\partial T)_V - p$

$\Rightarrow U = U(T)$ for ideell gass

$C_p - C_v = -T (\partial p/\partial T)_V^2 (\partial V/\partial p)_T > 0$ osv. osv.

Prinsippet om entropiens økning:

$\Delta S \geq 0$ for prosesser i termisk isolert system

Boltzmanns prinsipp (mikrodef. av entropi): $S = k \ln W$,

der $W =$ antall ulike mikrotilstander forenlig med gitt indre energi

(5)

Termodyn. potensialer:

$$U = \text{indre energi}, \quad dU = TdS - p dV$$

$$H = U + pV = \text{entalpi}, \quad dH = TdS + Vdp$$

$$F = U - TS = \text{Helmholtz fri energi}, \quad dF = -SdT - p dV$$

$$G = U + pV - TS = \text{Gibbs fri energi}, \quad dG = -SdT + Vdp$$

⇒ Naturlige variable: $U(S, V), H(S, p), F(T, V), G(T, p)$

Maxwell-relasjoner:

$$dX = A da + B db \Rightarrow A = \left(\frac{\partial X}{\partial a}\right)_b, \quad B = \left(\frac{\partial X}{\partial b}\right)_a \Rightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_a = \left(\frac{\partial B}{\partial a}\right)_b$$

Eksergi = max arbeid ut av system ved (p, T) som oppnår likevekt med omgivelser ved (p_0, T_0)

$$W_{\max} = -\Delta G; \quad G = U + p_0 V - T_0 S$$

Joule-Thomson-koeffisienten: $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = C_p^{-1} \left\{ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right\}$

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

Kjøling ved trykkreduksjon hvis $\mu_{JT} > 0$ (kjøleskap, varmepumpe)

Magnetisk system: $dW = -\mu_0 \mathcal{H} dM$

$\vec{\mathcal{H}}$ = "H-feltet" (ytre magnetfelt)

\vec{M} = (totalt) magnetisk moment

Analogi: $p \leftrightarrow -\mu_0 \mathcal{H}, \quad V \leftrightarrow M$

$$\Rightarrow T dS = dU - \mu_0 \mathcal{H} dM$$

$$H = U - \mu_0 \mathcal{H} M$$

$$G = U - \mu_0 \mathcal{H} M - TS$$

$$f(\mathcal{H}, M, T) = 0 \quad (\text{tilstandsligning})$$

Kjemisk potensial: $[\mu = (\partial U / \partial N)_{S,V} \Rightarrow] \mu = (\partial G / \partial N)_{P,T}$ (6)

Med flere komponenter: $\mu_i = (\partial G / \partial N_i)_{P,T, N_{j \neq i}}$

Med en komponent: $\mu = G/N = g(P,T) =$ Gibbs fri energi pr partikkel

Likevektsbetingelser: P, T og alle μ_i konst. over hele systemet

Ideelle blandinger: $\mu_i = \mu_i^{\circ} + kT \ln x_i$
 \uparrow rent stoff i \uparrow molbrøk, $x_i = N_i/N (= n_i/n)$

$$G = \sum_i N_i \mu_i$$

Likevekt, kjemiske reaksjoner: $G = G_{\min} \Rightarrow dG = 0 \Rightarrow \sum_i \mu_i dN_i = 0$

Massevirkningsloven: $\prod_{i=1}^c x_i^{\nu_i} = \exp \left\{ - \sum_{i=1}^c \nu_i \mu_i^{\circ} / kT \right\}$

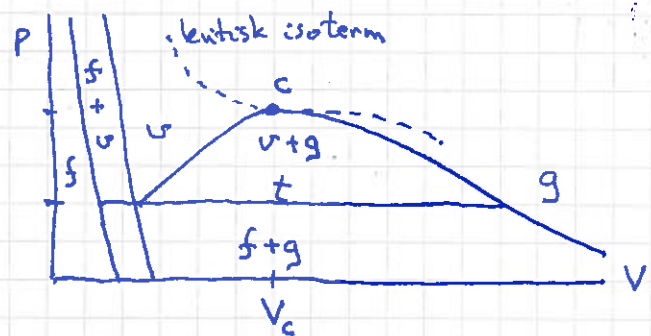
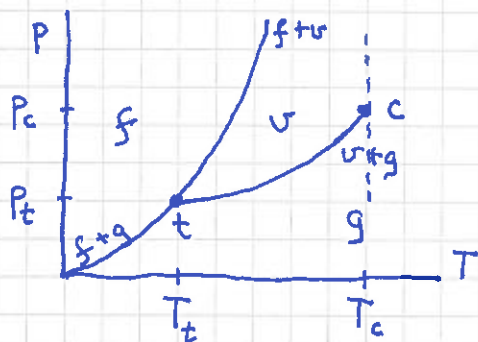
(med $\nu_i =$ støkiometriske heltall; $\nu_i > 0$ for produkt, $\nu_i < 0$ for reaktant)

Fase = homogent delsystem

Clapeyrons ligning for koeksistens (likevekt) mellom to faser:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L}{T \Delta V} \quad (L = T \Delta S = \text{Latent varme})$$

Fasediagram for rent stoff:



Kritisk punkt (c): $(\partial p / \partial V)_{T=T_c} = 0$, $(\partial^2 p / \partial V^2)_{T=T_c} = 0$

Trippelpunkt (t): f, l, g i likevekt/koeksistens; $G_f = G_l = G_g$; $\mu_f = \mu_l = \mu_g$

Svake oppløsninger (molbrøk $x_s \ll 1$):

(7)

$$\Delta p/p_0 = -x_s \quad (\text{damptrykknedsettelse})$$

$$\Delta T/T_0 = (RT_0/l_f) x_s \quad (\text{kokepunktforhøyelse; } l_f = \text{molar fordamp. varme})$$

$$\Delta T_s/T_0 = -(RT_0/l_m) x_s \quad (\text{frysepunktnedsettelse; } l_m = \text{--- smeltevarme})$$

$$\text{Osmotisk trykk: } \Delta p = nRT/V \quad (\text{med } n \text{ mol. løst i volum } V)$$

Stråling:

$$\text{Hulrom i termisk likevekt: } u(T) = U/V = \alpha \cdot T^4; \quad \alpha = \frac{8\pi^5 k^4}{15h^3 c^3}$$

Svart legeme: $a = 1$ [Generelt: $r + a + t = 1$]

$$\text{Strålingsemitans: } j_s(T) = \frac{1}{4} c u(T) = \sigma T^4; \quad \sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3 c^2} = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$$

Frekvensfordeling:

$$\eta(f, T) = du/df = \frac{8\pi h}{c^3} \cdot \frac{f^3}{\exp(\beta hf) - 1} \quad (\beta = 1/kT)$$

$$\delta(f, T) = dj_s/df = \frac{c}{4} \eta(f, T) = \frac{2\pi h}{c^2} \cdot \frac{f^3}{\exp(\beta hf) - 1}$$

Bølglengdefordeling: ($c = \lambda f$)

$$j_s(T) = \int_0^\infty d\lambda \xi(\lambda, T); \quad \xi(\lambda, T) = dj_s/d\lambda = \frac{2\pi h}{c^2} \cdot \frac{\lambda^5}{\exp(\beta hc/\lambda) - 1}$$

Wiens forskyvningslov: Max. ξ for $\lambda_{\text{max}} \approx 0.2014 hc/kT$

II. Kinetisk gasteori og statistisk mekanikk

Kin. teori, antagelser: Lav tetthet, klassisk dynamikk, elastiske kollisjoner, isotropi

Maxwells hastighetsfordeling:

$$g(v_x) dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\{-mv_x^2/2kT\} dv_x$$

= sanns. for hastighet med x -komp. i $(v_x, v_x + dv_x)$

$$F(\vec{v})d^3v = F(v)d^3v = g(v_x)dv_x \cdot g(v_y)dv_y \cdot g(v_z)dv_z \quad (8)$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left\{-mv^2/2kT\right\}d^3v$$

= sanns. for \vec{v} mellom \vec{v} og $\vec{v} + d\vec{v}$

$$f(v)dv = \iint_{\Omega} F(v)d^3v = 4\pi F(v)v^2dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left\{\frac{-mv^2}{2kT}\right\}dv$$

= sanns. for fart mellom v og $v+dv$ ($v = |\vec{v}|$)

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

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

Trykk, ideell gass: $p = mN \langle v^2 \rangle / 3V = \frac{2N}{3V} \langle E_k \rangle$

Mikrotilknying av T: $\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} kT$

$$\Rightarrow \langle v^2 \rangle = 3kT/m; \quad v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3kT/m}; \quad \langle v \rangle = \sqrt{8kT/\pi m}$$

Stat. mek:

Boltzmannfaktor: Sanns. for at gitt partikkel er i tilstand med energi E_j er prop. med $\exp\{-E_j/kT\}$

Klassisk ekvipartisjonsprinsipp: Frihetsgrad som bidrar kvadratisk til energien E gir bidrag $\frac{1}{2}kT$ til midlere energi pr partikkel.

Partisjonsfunksjon: $Z = \sum_j \exp\{-E_j/kT\}$

Sanns. for å finne gitt partikkel med energi E_j :

$$\pi_j = Z^{-1} \cdot \exp\{-E_j/kT\}$$

Midlere energi: $\langle E \rangle = Z^{-1} \cdot \sum_j E_j \exp\{-E_j/kT\}$

III. Transportfenomener

9

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

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \nabla^2 T$$

$$D_T = \kappa / c$$

$\kappa =$ varmeled. evne,

$c =$ varmekap. pr. ~~g~~ volumenet

Varmen-
ledning

$$\vec{j} = -D \nabla n$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n$$

$D =$ diffusjonskonst.

Diffusjon

Mikroskopisk, med kinetisk gasteori:

Midlere fri veilengde: $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n \sigma}$

$n =$ partikkeltetthet

$\sigma =$ spredningstverrsnitt

Varmeledningsevne: $\kappa = \frac{2 c_V}{3 \sigma} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}}$

$c_V =$ varmekap. pr
partikkel

Diffusjonskonstant:

$$D = \frac{2}{3 n \sigma} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} = \frac{\kappa}{n \cdot c_V}$$