

Hoveddeler:

- I. Termodynamikk (PCH 1-8)
- II. Kinetisk gasteori (PCH 9)
- III. Transportteori (PCH 10)
- IV. Statistisk mekanikk

I. Termodynamikk

Tilstandsvariable, tilstandsfunksjoner;

ekstensive: V, U, S, H, F, G, N (mengdeproporsjonale)

intensive: p, T, ρ, μ (mengdeuavhengige)

Tilstandsligninger: $f(p, V, T) = 0$

Ideell gass: $pV = NkT$

van der Waals: $p = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}$

Prosess: endring i tilstandsvariable

Prosessvariable: W, Q

Reversibel prosess: prosess som kan snus, kvæstatisk, ingen dissipasjon, system og omgivelser hele tiden i termodynamisk likevekt, en idealisering

Irreversibel prosess: kan ikke reverseres, system + omgivelser kan ikke komme tilbake til utgangspunktet

Varmer = energioverføring pga temperaturforskjeller

Arbeid = andre former for energioverføring

Indre energi = systemets energi

Energibevarelse:



$$Q = \Delta U + W$$

$$dQ = dU + dW$$

1. hovedsetning

Reversibel utvidelse av gass: $W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \text{areal under } p(V)$

Varmekapasitet: $C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$

ved konstant volum: $C_V = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V$

— " — trykk: $C_P = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_P > C_V$

Spesifikk varmekapasitet:

pr masseenhet $c = C / M$

pr mol $c_m = C / n \quad n = N / N_A$

pr volumenhet C / V

pr partikkel C / N

Latent varme: $L = \text{varme tilført ved faseovergang}$

Fest stoff \rightarrow Væske: smelteværm L_s

Væske \rightarrow Gass: fordampningsvarme L_f

Fest stoff \rightarrow Gass: sublimasjonsvarme $L_{sub} (\approx L_s + L_f)$

Med $\Delta Q = L > 0$ og $\Delta T = 0$ her vi $C \rightarrow \infty$

på faseovergangen

Sentrale reversible prosesser:

Isoterm: $T = \text{konstant}$

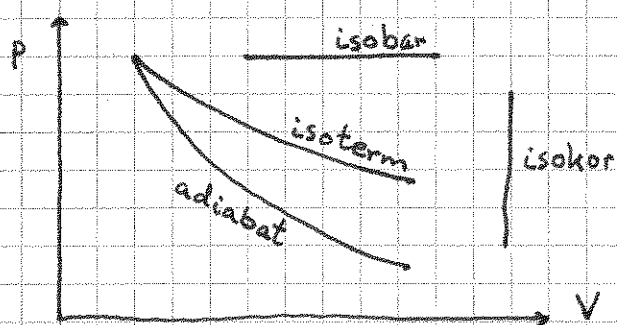
Adiabatisk: $Q = 0$ [Isentropisk: $S = \text{konstant}$]

Isobar: $p = \text{konstant}$

Isokor: $V = \text{konstant}$

Isentalpisk: $H = \text{konstant}$ ($H = U + pV$)

Med ideell gass i pV -diagram:

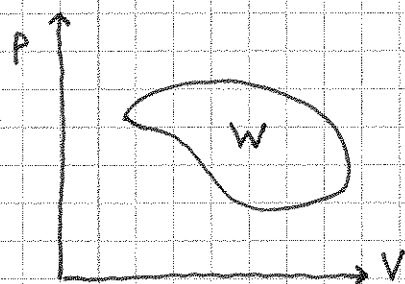


Adiabatier med ideell gass:

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

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

Reversibel kretsprosess:



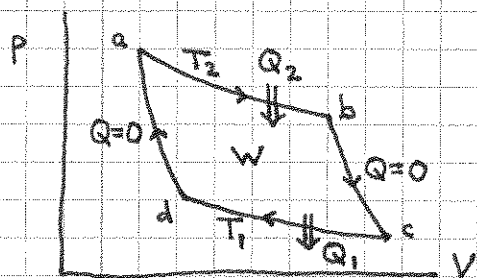
$$\Delta U = 0$$

$$Q = W$$

$$W > 0$$

$$W < 0$$

Carnot prosessen:



Med ideell gass:

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

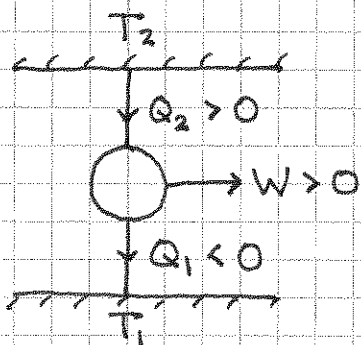
$$Q_1 = W_{cd} = nRT_1 \ln \frac{V_d}{V_c} = -\frac{T_1}{T_2} Q_2$$

da $V_d / V_c = V_a / V_b$

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

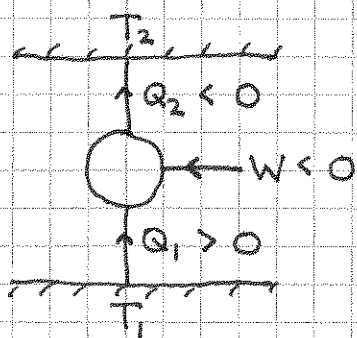
Varmekraftmaskin: "Arbeid fra varme". Systemet tilføres varme Q_2 og utfører arbeid W . Virkningsgrad: $\eta = W / Q_2$

Kjøleskap, varmepumpe: "Kulde, varme fra arbeid". Systemet påføres arbeid W og fjerner varme Q_1 , evt tilfører varme Q_2 . Effektfaktor: $\epsilon_K = |Q_1 / W|$, $\epsilon_V = |Q_2 / W|$



Varmekraftmaskin. Maskin = System =

Carnotmaskin: $\eta_c = 1 - T_1 / T_2$



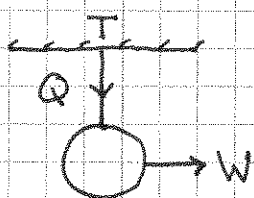
Kjøleskap = reservoar T_1

Carnotmaskinen: $\epsilon_K^c = T_1 / (T_2 - T_1)$

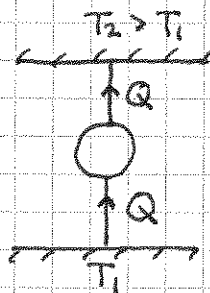
Varmepumpe = , med T_1 ute og T_2 inne.

Carnotpumpe: $\epsilon_V^c = T_2 / (T_2 - T_1)$

2. hovedsetning:



Kelvin: Ikke mulig.



Clausius:

Ikke mulig.

Carnots teorem: $\eta \leq \eta_c = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ (følger av 2. hovedsetning)

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

For reversibel prosess: $\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$

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

Entropi: S , en tilstandsfunksjon

$$dS = \delta Q_{rev}/T, \text{ dvs } \delta Q_{rev} = T dS$$

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

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

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

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

osv.

Prinsippet om entropiens økning:

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

(6)

Boltzmanns prinsipp: $S = k \ln W$; $W =$ antall mikrotilstander forenlig med gitt indre energi

Termodynamiske potensialer:

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

$$H = U + pV = \text{entalpi}, \quad dH = T dS + V dp$$

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

$$G = U + pV - TS = \text{Gibbs fri energi}, \quad dG = -S dT + V dp$$

⇒ 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 = maksimalt arbeid som kan trekkes ut av system ved (p, T) som oppnår likevekt med omgivelser ved (p_0, T_0)

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

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

Inversjonskurven: $p(T)$ slik at $\mu_{JT} = 0$

Magnetisk system: $dW = -\mu_0 \mathcal{H} dM$; analogi: $p \leftrightarrow -\mu_0 \mathcal{H}$, $V \leftrightarrow M$

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

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

osv.

(7)

Kjemisk potensial: $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p,T}$ = ending i G pr tilført partikkel
med konstant p og T

Med flere komponenter: $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{p,T, N_{j \neq i}}$

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

Likerektbetingelser: p, T og alle μ_i konstante over hele systemet

Ideelle blandinger: $\mu_i = \mu_i^{\circ} + kT \ln x_i$
 \uparrow ren komponent i \leftarrow molbrøk; $x_i = N_i/N$

$$G = \sum_i N_i \mu_i$$

Termodynamisk likevekt for kjemiske reaksjoner:

$$\text{minimal } G \Rightarrow dG = 0 \Rightarrow \sum_i \mu_i dN_i = 0$$

$$\Rightarrow \text{Guldberg-Waages massevirkningslov: } \prod_{i=1}^s x_i^{\nu_i} = \exp\left\{-\sum_{i=1}^s \nu_i \mu_i^{\circ} / kT\right\}$$

ν_i = støkiometrisk heltall (produkt: $\nu_i > 0$; reaktant: $\nu_i < 0$)

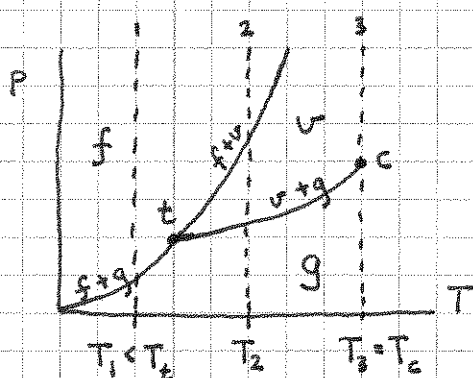
Fase = homogent delsystem

Gibbs faseregel: maksimalt $c+2$ ulike faser i samtidig likevekt
(koeksistens) i system med c komponenter

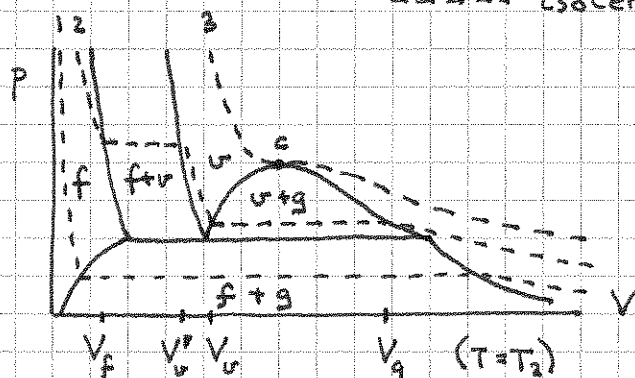
Clausius-Clapeyrons ligning for koeksistenskurve mellom to faser:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L}{T \Delta V}; \quad L = \text{latent varme (fordampning, smelting, sublimasjon)}$$

Fasediagram (rent stoff):



— koeksistenskurver
- - - isotermer



Koeksistens $v+g$: $V_g \gg V_v$ $f+v$: $V_v' \approx V_f$

Kritisk punkt (c): $(\partial p / \partial v)_T = 0$ $(\partial^2 p / \partial v^2)_T = 0$

Trippelpunkt (t): $f+v+g$ koeksistens, $G_f = G_v = G_g$, $\mu_f = \mu_v = \mu_g$

Svak oppløsning av stoff (molbrøk x_s) gir:

Damptrykknedsettelse: $\Delta p / p_0 = -x_s$

Kokepunktforhøyelse: $\Delta T / T_0 = (RT_0 / l_f) x_s$ [l_f = molar fordamp.varme]

Frysepunktnedsettelse: $\Delta T / T_0 = -(RT_0 / l_s) x_s$ [l_s = molar smeltevarme]

Osmotisk trykk: $\Delta p = n RT / V$ [n mol stoff løst i volum V]

Stråling:

"Tomt" hulrom i termisk likevekt: $u(T) = \frac{U}{V} = A \cdot T^4$

(Stefan - Boltzmanns lov, $A = 8\pi^5 k^4 / 15h^3 c^3$)

Frekvensfordelingen: $u(T) = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{f^3 df}{\exp(\beta h f) - 1}$ ($\beta = 1/kT$)

Stråling fra svart legeme: $I(T) = \sigma \cdot T^4$; $\sigma = 2\pi^5 k^4 / 15h^3 c^2$

Frekvensfordeling: $I(T) = \frac{2\pi h}{c^2} \int_0^\infty \frac{f^3 df}{\exp(\beta h f) - 1}$

[Multipliser integranden med emisjonsefekten $e(f)$ hvis ikke perfekt svart legeme]

II. Kinetisk gasteori

Antagelser: Lav tetthet. Klassisk mekanikk. Elastiske kollisjoner. Isotrope forhold.

Maxwells hastighetsfordeling:

$$g(v_x) dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x = \text{sannsynlighet for } \vec{v} \text{ med } x\text{-komponent mellom } v_x \text{ og } v_x + dv_x$$

$$F(\vec{v}) d^3v = F(v) d^3v = g(v_x) dv_x g(v_y) dv_y g(v_z) dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} d^3v \\ = \text{sanns. for } \vec{v} \text{ mellom } (v_x, v_y, v_z) \text{ og } (v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$$

$$f(v) dv = \int_{\Omega} F(\vec{v}) d^3v = 4\pi F(v) v^2 dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv \\ = \text{sanns. for fart } (v = |\vec{v}|) \text{ mellom } v \text{ og } v + dv$$

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

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

$$\text{Mikromekanisk tolkning av temperatur: } \langle E_k \rangle = \frac{3}{2} kT$$

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

$$\text{Effusjon (utstrømning gjennom liten åpning): } \langle v^2 \rangle_e = 4kT/m = \frac{4}{3} \langle v^2 \rangle$$

III. Transportteori

Empirisk:

$$\text{Varmeledning: } \vec{j} = -\kappa \nabla T \quad (\text{Fouriers lov})$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \nabla^2 T \quad (\text{Varmeledningstiligningen})$$

$$\kappa = \text{varmeledningsevne, } D_T = \kappa/c = \text{termisk diffusivitet}$$

$$c = \text{varmekapasitet pr volumenhett}$$

- Diffusjon: $\vec{j} = -D \nabla n$ (Ficks lov)
- $\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n$ (Diffusjonsligningen)
- $D =$ diffusjonskonstanten

- Byggebransjen: $j = U \cdot \Delta T$
- $j =$ total varmestromtetthet (W/m^2)
- $\Delta T = T_{\text{inne}} - T_{\text{ute}}$ (K)
- $U =$ veggens eller vinduets U-verdi ($W/m^2 \cdot K$)

- Analogi med Ohms lov: $I = G \cdot \Delta V$; $G =$ konduktans

Mikroskopisk, med kinetisk gasteori:

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

$n = N/V =$ partikeltetthet
 $\sigma =$ spredningstverrsnitt

Varmeledningsevne: $\lambda l = \frac{2 C_V}{3 \sigma} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}}$

$C_V =$ varmekap. pr partikkel

Diffusjonskonstant: $D = \frac{2}{3 n \sigma} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} = \lambda l / n C_V$

IV. Statistisk mekanikk

Boltzmann faktor: sanns. for at gitt partikkel er i tilstand med energi E_j er prop. med faktoren $\exp(-E_j/kT)$

Det klassiske ekvipartisjonsprinsippet: Hver frihetsgrad som inngår kvadratisk i energifunksjonen E bidrar med $\frac{1}{2} kT$ til midlere energi pr partikkel

Partisjonsfunksjonen (for diskret energispektrum): $Z = \sum_j e^{-E_j/kT}$

- Sanns. for å finne gitt partikkel i tilstand med energi E_j : $\pi_j = \frac{1}{Z} e^{-E_j/kT}$