

Contents

1	Innledning - Hovedtema	3
1.1	Grunnbegreper	3
1.2	Temperatur og termisk likevekt	3
1.3	Tilstandsvariable og tilstandsligninger	4
1.4	Ideell gass	4
1.5	Termodynamiske koeffisienter	5
1.6	Den sykliske regel	5
2	Termodynamikkens 1. lov	6
2.1	Reversible prosesser	6
2.2	Arbeid	6
2.3	Indre energi	7
2.4	Varme og 1. lov	7
2.5	Kretsprosess. Adiabatisk prosess	8
2.6	Varmekapasitet	8
2.7	Differansen $C_p - C_v$	8
2.8	Latent varme	9
2.9	Adiabatiske prosesser	9
2.10	Entalpi	9
2.11	Joule-Thomson-effekten	10
2.12	Carnot-prosessen	10
3	Termodynamikkens 2. lov	11
3.1	Energibevarelse er ikke alt	11
3.2	Carnots teorem	11
4	Entropi	11
4.1	Clausius' ulikhet	11
4.2	Entropi	12
4.3	ST-diagrammer	12
4.4	Den termodynamiske identitet	12
4.5	$C_p - C_v$	13
4.6	Entropiendring ved reversible prosesser	13
4.7	Prinsippet om entropiens økning	13
4.8	Entropiendring ved irreversible prosesser	14
4.9	Mikrofysisk tolkning av entropi	14

5	Kinetisk teori	14
5.1	Antagelser	14
5.2	Trykk i ideell gass	15
5.3	Mikroskopisk tolkning av T	15
5.4	Maxwells hastighetsfordeling	15
5.5	Gaussintegraler	15
5.6	Middelverdier	16
6	Statistisk mekanikk	16
6.1	Boltzmannfaktoren	16
6.2	Ekvipartisjonsprinsippet	16
6.3	C_V for 2-atomige molekyler	17
6.4	C_V for krystaller	17
7	Termodynamiske potensialer og relasjoner	17
7.1	Helmholtz fri energi F	17
7.2	Gibbs fri energi G	17
7.3	Eksergi: maksimalt arbeid	18
7.4	Maxwell-relasjonene	18
7.5	Legendretransformasjoner	19
7.6	Joule-Thomson-koeffisienten	19
7.6.1	For van der Waals-gass	20
8	Magnetiske systemer	20
9	Materielt åpne systemer	21
9.1	Kjemisk potensial	21
9.2	Likevektsbetingelser	22
9.3	Ideelle blandinger	22
9.4	Kjemiske reaksjoner; massevirkningsloven	22
10	Faselikevekter	23
10.1	Smelting, sublimasjon, trippelpunkt	23
10.2	Gibbs' faseregul	23
10.3	Clausius-Clapeyrons ligning	24
10.4	Fasediagram i 3D	24
10.5	Kritisk punkt	25
10.6	Faselikevekter og svake oppløsninger	25
10.7	Osmose	26

11 Varmetransport	26
11.1 Stråling	26
11.1.1 Termodynamikk	26
11.1.2 Stefan-Boltzmanns lov	27
11.1.3 Plancks strålingslov	27
11.2 Konveksjon	27
11.3 Varmeledning	28
11.3.1 Fouriers lov	28
11.3.2 Varmeledningsligningen	28
11.3.3 Diffusjon, Ficks lov og diffusjonsligningen	29

1 Innledning - Hovedtema

1.1 Grunnbegreper

Kan ha **system** med **energiutveksling**, **partikkelutveksling** til **omgivelser** gjennom **grenseflate**. Har **åpent** og **lukket** system avhengig av om det er partikkelutveksling.

Trykk definert som kraft per areal. **Isotrop**, virker likt overalt. Enhet pascal, bar, atm, psi.

1.2 Temperatur og termisk likevekt

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

Måler T med **termometer** via andre fysiske størrelser:

- væskevolum: økt T gir økt volum
- gasstrykk: økt T gir økt p
- lengde av fast stoff: økt T gir økt L
- elektrisk motstand: økt T gir økt R

Enhet og kalibrering:

- $T = 0^{\circ}C$: vann fryser til is ved $p = 1 \text{ atm}$
- $T = 100^{\circ}C$: vann koker ved $p = 1 \text{ atm}$

Linerære trykkfunksjoner mhp temp gir $T = -273.15^{\circ}C$ ved $p=0$, som gir opphav til **absolutt temperatur og kelvinskala**:

- $T = 0K$ tilsvarer $-273.15^{\circ}C$
- $\Delta T = 1K$ tilsvarer $\Delta T = 1^{\circ}C$

1.3 Tilstandsvariable og tilstandsligninger

Et **makroskopisk** system i termisk likevekt er i en tilstand som kan beskrives ved hjelp av et lite antall **tilstandsvariable**:

$$p, T, V, \rho = N/V, \dots$$

Mengdeproporsjonale variable kalles **ektensive**: $V+V = 2V$ Mengdeuavhengige variable kalles **intensive**: $p, T + p, T = p, T$

Tilstandsligninger angir sammenheng mellom tilstandsvariable. For gitt stoffmengde N er som regel 2 av de 3 variable trykk, volum og temperatur nok for å spesifisere systemets tilstand. Dvs

$$V = V(p, T), \quad p = p(V, T), \quad T = T(p, V) \Rightarrow (p, V, T) = 0 \text{ generelt}$$

Systemet gjennomgår termodynamisk **prosess** når tilstandsvariable endres.

1.4 Ideell gass

Eksperimenter med gasser med lav tetthet oppfyller

$$pV = nRT$$

med n antall mol og R gasskonstanten. Eventuelt

$$pV = Nk_bT$$

med Boltzmanns konstant k_b .

Kurver med en variabel holdt konstant:

- **Isotermer**: Konstant temperatur
- **Isobarer**: Konstant trykk
- **Isokorer**: Konstant volum

1.5 Termodynamiske koeffisienter

Tilstandsligninger er i utgangspunktet basert på eksperimentelle sammenhenger mellom tilstandsvariable.

- **Volumutvidelseskoeffisient:** Relativ volumendring pr grad temperaturøkning, målt ved konstant trykk:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

- **Lengdeutvidelseskoeffisient:** Kun for faste stoffer:

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p$$

- **Trykk-koeffisient:**

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

- **Isoterm kompressibilitet:**

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

- **Bulkmodul:**

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

Væsker og faste stoffer har mye mindre isoterm kompressibilitet enn gasser; de er tilnærmet inkompressible. Ideell gass:

$$* \alpha_V = 1/T$$

$$* \alpha_p = 1/T$$

$$* \kappa_T = 1/p$$

1.6 Den sykliske regel

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

Da er

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

Eksempelvis med $x, y, z = p, V, T \Rightarrow \frac{\alpha_V}{p\kappa_T\alpha_p} = 1$

2 Termodynamikkens 1. lov

2.1 Reversible prosesser

Idealisert prosess som kan **reverseres** slik at system og omgivelser returnerer til starttilstanden. For eksempel svært langsom isoterm kompresjon. Krever at kraften økes uendelig sakte, slik at gassen hele tiden er i termisk likevekt, med veldefinerte tilstandsvariable. Kan ikke ha friksjon eller andre dissipative effekter.

I praksis: Både umulig og upraktisk. Alle reelle prosesser er **irreversible**, men mange er tilnærmet reversible.

Notasjon: Heltrukne linjer i diagram er reversible prosesser, stiplet kurve er irreversibel. Vanskelig å gjøre beregninger for irreversible prosesser. Kan likevel beregne endringer i tilstandsfunksjoner fra likevektstilstand til likevektstilstand med en 'tenkt' reversibel prosess mellom tilstandene.

I eksempelet med stampelet ser vi at det blir gjort **arbeid** på gassen. Og **varme** overføres fra gassen til omgivelsene. Arbeid og varme er de to typene **energiutveksling** vi har.

2.2 Arbeid

Arbeid er energi som utveksles mellom system og omgivelser, og som ikke skyldes temperaturforskjeller. Ser typisk på mekanisk stempel: $dW = p \cdot dV$ = arbeid utført av systemet på omgivelsene.

$dW > 0$ når systemet gjør et positivt arbeid på omgivelsene.

Generelt for reversible prosesser mellom tilstand 1 og 2:

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

Ulike veier mellom 1 og 2 gir ulike arbeid, som betyr at arbeid ikke er en tilstandsfunksjon, men en **prosessvariabel**. Har dermed

$$\oint p(V) dV \neq 0$$

Noen merknader:

- Arbeid knyttet til prosesser, må betraktes som energioverføring mellom omgivelser og system.
- Arbeid kan ikke knyttes til potensiell og kinetisk energi som i mekanikken.

- Arbeid er ikke en funksjon, kan ikke derivere W .
- dW er ikke et såkalt totalt differensial, skriver gjerne dW med strek over d -en. Av praktiske grunner skriver jeg bare dW fra nå av, innforstått at det ikke er totalt differensial.

Arbeid i sentrale reversible prosesser:

- Isokor: $W = 0$
- Isobar: $p \cdot (V_2 - V_1)$
- Isoterm, med ideell gass: $W = nRT \ln(V_2/V_1)$
- Fri utvidelse: Med $p > 0$ og $V_2 > V_1$ blir arbeid positivt, men prosessen er irreversibel, slik at $dW = p dV$ ikke kan brukes. Dermed må $W = 0$.

2.3 Indre energi

Indre energi er summen av molekylenes kinetiske og potensielle energi (pga innbyrdes vekselvirkning).

- E_k avhenger av molekylenes hastigheter, og dermed temperaturen.
- E_p avhenger av avstanden mellom molekyler, og dermed volumet.

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

For ideell gass er potensiell energi null, slik at indre energi utelukkende er en funksjon av temperatur.

U er **ekstensiv**, øker med N .

U er en **tilstandsfunksjon**, $dU = 0$, dU er totalt differensial.

2.4 Varme og 1. lov

Første hovedsetning slår fast hva varme er: **Varme er energioverføring som skyldes temperaturforskjeller**

Alle andre former for energioverføring er arbeid. Ved energibevarelse:

$$Q = \Delta U + W$$

For små endringer:

$$dQ = dU + dW$$

der Q og W er prosessvariable, og ikke totale differensial.

2.5 Kretsprosess. Adiabatisk prosess

Kretsprosesser er sentrale i diverse praktiske innretninger, som kjøleskap, varmepumper, forbrenningsmotorer etc. Starter og ender i samme tilstand, altså $\Delta U = 0 \Rightarrow Q = W$

Adiabatisk prosess: $Q = 0 \Rightarrow \Delta U = -W$

2.6 Varmekapasitet

Varmekapasitet: hvor mye varme må tilføres et system for å øke temperaturen:

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

- Konstant volum: ($dW = 0$)

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

- Konstant trykk:

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

Der siste likhet bare gjelder ved å anta reversibel prosess.

Spesifikke varmekapasiteter:

- $c = C/M$ = varmekap pr masseenhet
- $c = C/n$ = molar varmekap

2.7 Differansen $C_p - C_v$

Har generelt at

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

- Væsker og faste stoff: $C_p \approx C_v$
- Gasser: Større $\partial V/\partial T$. Dermed $C_p > C_V$
- Ideell gass: $\partial V/\partial T = nR/p \Rightarrow C_p - C_V = nR$; $c_{pm} - c_{vm} = R$ Stemmer godt for de fleste gasser, så lenge tettheten er lav. Eksperimenter gir

- Atomære gasser: $c_{vm} \approx 3R/2$
- Toatomige gasser: $c_{vm} \approx 5R/2$
- Metaller: $c_{vm} \approx 3R$

2.8 Latent varme

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

- å gjøre et arbeid mot det ytre trykket ved fordamping og sublimasjon
- å rive molekylene fra hverandre, dvs bryte bindinger

Merk at temperaturen er konstant ved faseovergangen.

2.9 Adiabatisk prosesser

Antar reversibelt arbeid og ideell gass:

$$dW = p \cdot dV = nRTdV/V$$

Definerer **adiabatkonstanten**:

$$\gamma = C_p/C_V$$

Langs adiabat er følgende størrelser konstante:

- $T \cdot V^{\gamma-1}$
- $p \cdot V^\gamma$
- $p \cdot T^{-\gamma/(\gamma-1)}$

2.10 Entalpi

Definerer **entalpi** som

$$H = U + pV$$

Det gir

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \quad \text{og} \quad C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$$

Intuisjon: Entalpi spiller tilsvarende rolle i isobare prosesser som U gjør i isokore prosesser.

2.11 Joule-Thomson-effekten

Motivasjon: Kjøleskap, men kompressor! Ser på ekspansjonsventilen i kjøleskapet. Kjølemediet presses gjennom ventilen, stort trykkfall, sterkt irreversibel prosess. Antar adiabatisk prosess. Får at

$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 \Rightarrow H_2 = H_1$$

Prosessen er *isentalpisk*!

Må ha avkjøling, som med de gitte tilstandsvariablene gir

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

Joule-Thomson-koeffisienten:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

Avkjøling oppnår vi når $\mu_{JT} > 0$.

Kan ikke anta ideell gass, fordi det gir i $\Delta T = 0$:(

2.12 Carnot-prosessen

Kretsprosess med 2 isotermer og 2 adiabater.

- Med klokka: Varmekraftmasking, tilført varme Q_2 brukes for å gjøre nyttig arbeid. $\eta = W/Q_2$
- Mot klokka: Kjøleskap eller varmepumpe, arbeid brukes til å
 - fjerne varme Q_1 fra kjøleskapet $\varepsilon_K = Q_1/W$
 - tilføre varme Q_2 i stua $\varepsilon_V = Q_2/W$

Antar ideell gass, og får virkningsgrader:

- Carnot-varmekraftmaskin: $\eta_C = 1 - T_1/T_2$
- Carnot-kjøleskap: $\varepsilon_{KC} = T_1/(T_2 - T_1) > 0$
- Carnot-varmepumpe: $\varepsilon_{VC} = T_2/(T_2 - T_1) > 1$

Ser at

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

, som viser seg å gjelde generelt. Her er $dS = dQ_{rev}/T$ systemets **entropi**.

Varmereservoar: Reversible isoterme prosesser fordrer termisk kontakt mellom systemet og et varmereservoar, dvs omgivelser med stor varmekapasitet, slik at temperaturen i reservoaret er konstant selv om varme overføres til systemet.

Carnot-prosessen er unik fordi den inneholder bare to varmereservoar.

3 Termodynamikkens 2. lov

3.1 Energibevarelse er ikke alt

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

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

Disse utsagnene er ekvivalente, og utgjør **termodynamikkens andre hovedsetning**.

3.2 Carnots teorem

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

Bevis blir gitt som en oppgave til leseren (eller sjekk PCH s43-s44)

4 Entropi

4.1 Clausius' ulikhet

Clausius' ulikhet fastslår følgende:

- For en vilkårlig kretsprosess:

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

- For en reversibel kretsprosess:

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

4.2 Entropi

Definerer entropi S slik:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad ; \quad \oint dS = 0$$

Ser at dS er et totalt differensial, og har tilhørende tilstandsfunksjon. Så lenge prosessen er reversibel er entropiendringen uavhengig av veien prosessen tar fra startfase til slutfase.

- Reversibel og adiabatisk prosess (isentropisk prosess):

$$0 = dQ_{rev} = TdS \Rightarrow dS = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$$

- Irreversibel prosess: $\oint \frac{dQ}{T} < 0$ slik at vi ikke kan sette $dS = dQ/T$. Irreversibel adiabat har dermed $\Delta Q = 0$ men $\Delta S \neq 0$.

4.3 ST-diagrammer

- $dW = pdV \Rightarrow$ nyttig med pV -diagram
- $dQ_{rev} = TdS \Rightarrow$ nyttig med TS -diagram

4.4 Den termodynamiske identitet

Fra første og andre lov kan vi komme frem til en sentral sammenheng i termodynamikken:

$$TdS = dU + pdV$$

, kjent som **den termodynamiske identitet**.

Videre kan vi utlede

$$\left(\frac{dU}{dV} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

4.5 $C_p - C_v$

Fra tidligere resultat, for $C_p - C_v$, siste ligning under forrige avsnitt, og med den sykliske regel, kan vi komme frem til

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

Dette gjelder alltid, fordi kompressibiliteten

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

alltid.

4.6 Entropiendring ved reversible prosesser

Ser på noen eksempler:

1. Faseovergang $T = \text{konstant}$; $Q = L = \text{latent varme}$. Det gir $\Delta S = L/T$ $L > 0$ ved smelting, fordamping og sublimasjon:

$$S_{fast} < S_{vske} < S_{gass}$$

2. S som funksjon av T og V . TDI $\Rightarrow dS = (dU + pdV)/T$ Gir at $dS = C_V dT/T + (\partial p/\partial T)_V dV$ Kan bestemme $S(T, V)$ ved integrasjon.
3. Ideell gass Antar C_V konstant. Det gir

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

Med referanse i (T_0, V_0) blir

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

4.7 Prinsippet om entropiens økning

Fra før har vi $dS = dQ_{rev}/T$ og dermed $\Delta S = 0$ for reversible prosesser i termisk isolert system. Med Clausius' ulikhet har vi generelt at

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

1. og 2. lov samlet: Universets energi er konstant, dets entropi øker!

4.8 Entropiendring ved irreversible prosesser

Kan ikke bruke $\int_A^B dQ/T$ i irreversibel prosess, men kan velge vilkårlig reversibel prosess fra A til B, og regne

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} \quad ; \quad \frac{Q_{rev}}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

4.9 Mikrofysisk tolkning av entropi

Mikroskopisk tilstand for N partikler er gitt ved posisjonene og impulsene til hver partikkel.

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

Anta Ω mulige mikrotilstander med lik sannsynlighet.

- S øker med Ω
- S er ekstensiv

Slår sammen to system 1 og 2, og får $\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$ mulige tilstander. Dermed

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

Ser at logaritemer passer fint her, og Boltzmanns definisjon gir

$$S = k_B \ln \Omega$$

5 Kinetisk teori

5.1 Antagelser

- Lav tetthet: $V_{molekyl} \ll V/N =$ tilgjengelig volum pr molekyl. OK ved normale betingelser.
- Klassisk dynamikk: elastiske kollisjoner mot glatte vegger.
- Isotropi: ingen foretrukne retninger.

5.2 Trykk i ideell gass

Har gass i beholder, trykk mot veggen blir $p = F_x/A = \Delta P_x/A\Delta t$

Impuls overført: $\frac{1}{N} \cdot \frac{Av_x\Delta t}{V} \cdot 2mv_x$

Dermed: $p = \frac{N}{V} \cdot mv_x^2$

Ved isotropi får vi $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$:

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

5.3 Mikroskopisk tolkning av T

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

T er altså et mål på molekylens midlere translasjonsenergi.

5.4 Maxwells hastighetsfordeling

Fartsfordeling: $f(v) \cdot dv$ = sannsynlighet for at gitt molekyl har fart mellom v og $v + dv$.

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

Normering:

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

Hastighetsfordeling: $F(\vec{v}) d^3v$ = sannsynliget for hastiget i volumenhet $d^3v = dv_x dv_y dv_z$ omkring \vec{v} .

Trenger kunnskap om **Gaussintegraler** for å utlede disse fordelingene.

5.5 Gaussintegraler

Integral på formen

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

Bruker resultater herfra for å finne ulike fordelinger:

- Komponentfordelingen

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

- Hastighetsfordelingen

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

- Fartsfordelingen

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

5.6 Middelverdier

Vi må ha at

$$\begin{aligned}\langle v_x \rangle &= \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0 \\ \langle v^2 \rangle &= 3\langle v_x^2 \rangle = 3k_B T/m \\ v_{rms} &= \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3k_B T/m} \approx 1.73\sqrt{k_B T/m}\end{aligned}$$

Midlere fart:

$$\begin{aligned}\langle v \rangle &= \int_0^\infty v f(v) dv = \frac{1}{2b^2} \\ \Rightarrow \langle v \rangle &\approx 1.60\sqrt{k_B T/m}\end{aligned}$$

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

$$\frac{df}{dv} = 0 \Rightarrow v_s \approx 1.41\sqrt{k_B T/m}$$

Lydfarten:

$$v_{lyd} = \sqrt{\gamma k_B T/m} \approx 1.18\sqrt{k_B T/m}$$

Alle partikkelhastighetene er av samme størrelsesorden som lydhastigheten, som forventet.

6 Statistisk mekanikk

6.1 Boltzmannfaktoren

Sannsynligheten for at en partikkel er i en tilstand med energi E er proporsjonal med **Boltzmann-faktoren** $\exp(-E/k_B T)$.

6.2 Ekvipartisjonsprinsippet

En frihetsgrad som inngår kvadratisk i energifunksjonen bidrar med $\frac{1}{2}k_B T$ til indre energi pr partikkel. Dette kalles **ekvipartisjonsprinsippet** (EPP).

6.3 C_V for 2-atomige molekyler

Eksperimenter gir

$$c_{Vm} \approx \frac{5}{2}R \Rightarrow C_V/N = \frac{5}{2}k_B$$

Ekvipartisjonsprinsippet: burde ha 5 frihetsgrader!

- Translasjon gir 3 kvadratiske frihetsgrader: v_x, v_y, v_z .
- Rotasjon gir 2 kvadratiske frihetsgrader: $I_x = I_y = I$; $I_z \approx 0$
- Vibrasjon gir 2 frihetsgrader.

Dette blir 7 til sammen, men ved kvantemekanikk kan det vises at vibrasjonsenergien ikke bidrar til varmekapasitet, dvs temperaturendring betyr lite. Dermed ender vi opp med 5 frihetsgrader, som vi skulle.

6.4 C_V for krystaller

Einstein: $C_V \approx C_p$. Hvert atom kan vibrere i 3 ulike dimensjoner, som 3 uavhengige harmoniske oscillatorer. Må dermed skalere opp tidligere resultat med en faktor 3.

7 Termodynamiske potensialer og relasjoner

7.1 Helmholtz fri energi F

Definisjon:

$$F = U - TS$$

Fra den termodynamiske identitet:

$$dF = -pdV - SdT$$

V og T er naturlige variable for F , i den forstand at dersom V og T holdes konstante i en prosess, så er også F konstant.

7.2 Gibbs fri energi G

Definisjon:

$$G = U - TS + pV$$

Fra den termodynamiske identitet:

$$dG = -SdT + Vdp$$

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

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

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

og videre

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

Et system som kan utveksle varme og arbeid med omgivelser (ikke isolert), er i likevekt når G er **minimal**. Systemet går i retning likevekt via spontane prosesser som minimerer G .

7.3 Eksergi: maksimalt arbeid

Eksergi, W_{max} , er maksimalt nyttig arbeid et system kan utføre i omgivelser med gitt trykk og temperatur. Arbeid i form av utvidelse mot omgivende trykk anses ikke som nyttig arbeid. Dvs:

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

Oppnår maksimalt arbeid med reversibel prosess mot likevekt.

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

7.4 Maxwell-relasjonene

Vi har definert 4 potensialer (energifunksjoner). De naturlige variable til disse potensialene framtrer ved å se på små endringer:

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

Altså:

$$U(S, V) \quad ; \quad H(S, p) \quad ; \quad F(T, V) \quad ; \quad G(T, p)$$

F.eks

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

7.5 Legendretransformasjoner

Tar utgangspunkt i $U(S, V)$ og $dU = TdS - pdV$, og kan dermed finne H, F, G ved variabelskifte i form av **Legendretransformasjon**. Generelt:

Har $f(x, y)$ med $df = udx + vdy$, der

$$u = \frac{\partial f}{\partial x} \quad ; \quad v = \frac{\partial f}{\partial y}$$

Ønsker $g(u, y)$, som oppnås med

$$g = f - u \cdot x \Rightarrow dg = df - udx - xdu = vdy - xdu$$

dvs

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

- Entalpi: Ønsker $H(S, p)$. Har

$$H = U - (-p)V$$

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp$$

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

- Helmholtz: Ønsker $F(T, V)$. Har

$$F = U - TS$$

$$dF = dU + TdS + SdT = -pdV - SdT$$

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

- Gibbs: Ønsker $G(p, T)$. Har

$$G = F - (-p)V$$

$$dG = dF + pdV + Vdp = -SdT + Vdp$$

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

7.6 Joule-Thomson-koeffisienten

Har fra tidligere at et fluid presses gjennom ekspansjonsventil. Det gir **isentalpisk** trykkfall; trenger avkjøling. Fortegnet på $\mu_{JT} = (\partial T / \partial p)_H$ avgjør.

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

Et par generelle **tips** ved termodynamisk krumspring:

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

Bruker tips og triks, som gir

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

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

7.6.1 For van der Waals-gass

Justering av ideell gass tilstandsligning, for å ta hensyn til:

- La et mol molekyl oppta et volum b . Tilgjengelig volum for et gitt molekyl blir da $V - b$, slik at

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

- Tiltrekning mellom molekyler gir redusert trykk mot beholdervegger.

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

Kjent som **van der Waals** tilstandsligning for 1 mol.

Med dette blir Joule-Thomson-koeffisienten

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

8 Magnetiske systemer

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

Fra elektromagnetismen: $E_p = -\vec{m} \cdot \vec{B}_0 = -\vec{m} \cdot \mu_0 \vec{H}$ = potensiell energi til magnetisk dipol med **moment** \vec{m} i ytre magnetfelt \vec{B}_0 ; $\vec{H} = \vec{B}_0/\mu_0$ = "H-feltet". μ_0 = **vakuumpermeabiliteten**.

Systemets magnetiske moment: $\vec{M} = \sum_i \vec{m}_i$

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

Dvs:

- $-\mu_0 H$ spiller samme rolle som p .
- M spiller samme rolle som V .

9 Materielt åpne systemer

9.1 Kjemisk potensial

Ser på utveksling av partikler mellom system og omgivelser. For eksempel kjemisk reaksjon eller faseoverganger (fordamping, kondensasjon ...).

Anta først kun en type partikler:

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

Ser at partikkelendring påvirker systemets energi.

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

pr partikkel når S og V holdes konstant. μ er det kjemiske potensialet.

Vil heller har p og T som variable, så bruker G i stedet for U :

$$G = Vdp - SdT + \mu dN \quad \text{med} \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,T}$$

Med ulike typer kan vi summere over bidraget til de ulike typene:

$$G = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i \quad \text{med} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p,T,N_{j \neq i}}$$

Siden alle variable som inngår er ekstensive, må også G være det. Kan da skrive

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

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

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

slik at μ er intensiv.

9.2 Likevektsbetingelser

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

I motsatt fall:

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

9.3 Ideelle blandinger

Antagelser:

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

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

Antagelsene gir (utledes ikke her)

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln x_i$$

Her er

- μ_i = kjemisk potensial for komponent i i blandingen
- μ_i^0 = kjemisk potensial for komponent i i rent stoff
- $x_i = N_i/N$ = molbrøk for komponent i

9.4 Kjemiske reaksjoner; massevirkningsloven

Termodynamisk likevekt ved minimum G :

$$dG = \sum_j \mu_j dN_j = 0$$

Generell notasjon:

- $\nu_j = \Delta N_j$ pr reaksjon = støkiometriske tall
- $\nu_j > 0$ for produkter, $\nu_j < 0$ for reaktanter

- X_j = molekyltype j

Reaksjonsligning: $\sum_j \nu_j X_j = 0$

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

Antar ideell blanding slik at $\mu_j = \mu_j^0 + k_B T \ln x_j$

Det gir **massevirkningsloven:**

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

med **likevektskonstanten**

$$K(T) = \exp \left[-\frac{\sum_j \nu_j \mu_j^0}{k_B T} \right]$$

10 Faselikevekter

10.1 Smelting, sublimasjon, trippelpunkt

En **fase** er et **homogent system**. Kan være en ren gass, væske eller fast stoff, eller en blanding av gasser eller væsker.

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

Koeksistenslinjer: To faser i likevekt

Trippelpunkt: Alle tre faser i likevekt

Kritisk punkt: Forskjellene mellom gass og væske opphører, f.eks. massetettheten.

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

10.2 Gibbs' faseregul

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

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

som er $N_l = q - 1$ ligninger.

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

Antall ligninger må ikke være større enn antall variable,

$$N_l \leq N_v \Rightarrow q \leq 3$$

Generaliseres til

$$q \leq c + 2$$

hvis vi har c komponenter.

10.3 Clausius-Clapeyrons ligning

Langs koeksistenslinjene er

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

Fordampingskurven og sublimasjonskurven:

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

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

Gode antagelser ved fordamping og sublimasjon:

- Konstant L (Kan evt bruke kjent $L(T)$)
- $\Delta V \approx V_g$ fordi $V_g \gg V_v, V_f$

Disse antagelsene gir

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

som videre gir

$$\Rightarrow \ln p = -\frac{l}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{konst}$$

Med kjent referanse (p_0, T_0) :

$$p(T) = p_0 \exp \left[\frac{l}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

10.4 Fasediagram i 3D

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

10.5 Kritisk punkt

Den **kritiske** isothermen har et sadelpunkt i kritisk punkt:

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

Med van der Waals tilstandsligning:

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

Mellom v og g er isothermen i realiteten horisontal, siden faseovergangen foregår ved konstant trykk p_{c0} . Med likevekt mellom gass og væske har vi $G_v = G_g$ langs stiplet, horisontal kurve fra g til v , inkludert tilstandene g og v :

$$G_v - G_g = 0$$

10.6 Faselikevekter og svake oppløsninger

I en blanding av to stoff er løsemiddelet det det er mest av og løst stoff det det er minst av. Skal se at litt løst stoff påvirker faselikevekten for løsemiddelet.

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

Antagelser:

- Mye mer løsemiddel enn løst stoff

$$\Rightarrow x_s \ll 1 \quad ; \quad x = 1 - x_s \lesssim 1 \quad (\text{molbrøker})$$

- Ideell blanding: $\mu = \mu_0 + k_B T \ln x$
- Løst stoff som ikke er flyktig \Rightarrow ren løsemiddelgass
- Damptrykknedsettelse

$$\frac{\Delta p}{p_0} = -x_s$$

- Kokepunktforhøyelse

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

- Frysepunktnedsettelse

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

10.7 Osmose

Semipermeabel membran slippe løsemiddelet gjennom, men ikke det løste stoffet, som har molbrøk x .

Likevekt for løsemiddelet: $\mu(p + \Delta p, T, x) = \mu_0(p, T)$

Får at

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

= **osmotisk trykk** med n mol løst stoff (van't Hoffs lov).

Kan få ganske store trykkforskjeller, $\Delta p \approx 28$ atm ved saltvannskraftverk.

11 Varmetransport

Mekanismer for varmeoverføring:

- Stråling
- Varmeledning
- Konveksjon

Alle skyldes temperaturforskjeller!

11.1 Stråling

Akselererte ladninger emitterer elektromagnetiske bølger, ifølge Maxwells ligninger. Et hulrom, i termisk likevekt med beholderveggene, fylles derfor med EM energi, i form av fotoner.

$$u(T) = U/V$$

er strålingsenergi pr volumenhet. Fotonene kolliderer med veggene og utøver et strålingstrykk.

11.1.1 Termodynamikk

Vet at EM-stråling bærer med seg en impuls \vec{P} pr volumenget, og at energien pr volumenget er $u = \vec{P} \cdot \vec{c} = P \cdot c$. Kan finne uttrykk for **strålingstrykket** mot hulrommets vegger:

$$p = \frac{1}{3}u$$

11.1.2 Stefan-Boltzmanns lov

Fra forrige punkt kan vi utlede Stefan-Boltzmanns lov:

$$u(T) = \alpha T^4$$

Vi må bruke kvantemekanikk for å fastlegge konstanten α .

Ser på hvordan dette blir for ulike potensialer:

- $S(V, T) = \frac{4}{3}\alpha VT^3$ som betyr at VT^3 er konstant for isentropisk prosess.
- $G = 0$
- $F = -\frac{1}{3}\alpha T^4 V$
- Alle disse gir hver for seg $\mu = 0$

11.1.3 Plancks strålingslov

- Frekvensfordelingen: $j(T) = \int_0^\infty d\nu \frac{dj}{d\nu}$

$$\frac{dj}{d\nu} = \frac{2\pi h\nu^3/c^2}{\exp(\beta h\nu) - 1}$$

- Bølgelengdefordelingen: $j(T) = \int_0^\infty d\lambda \frac{dj}{d\lambda}$

$$\frac{dj}{d\lambda} = \frac{2\pi hc^2/\lambda^5}{\exp(\beta hc/\lambda) - 1}$$

- Wiens forskyvningslov: $\frac{dj}{d\lambda}$ er maksimal for $\lambda \cdot T = 2.989 \text{ mm K}$
- Svart legeme: Resultatet $j = \sigma T^4$ gjelder for et legeme som absorberer all innkommende stråling, for alle bølgelengder.

11.2 Konveksjon

Varmeoverføring pga strømming. Eks: Dobbeltvindu.

Gass med høy temp. T_2 (lav tetthet) stiger opp ved innerglasset, gass med lavere temp. T_1 (høyere tetthet) faller ned ved ytterglasset. Nettoeffekten er varmeoverføring som grovt sett er proporsjonal med temperaturforskjellen $\Delta T = T_2 - T_1$.

Eks: Vind

Mye større varmeoverføring fra f.eks. huden til omgivelsene når lufta nær kroppen hele tiden byttes ut med kaldere luft.

Empiriske varmeovergangstall α : $j = \alpha \cdot \Delta T$

11.3 Varmedledning

11.3.1 Fouriers lov

Empirisk er

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

Fouriers lov, med \vec{j} = overført varme pr flate- og tidsenhet, κ = varmedledningsevnen til materialet som varmen transporteres gjennom.

Ved stasjonære forhold er j uavhengig av x , slik at ∇T er konstant, dvs

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T_2 - T_1}{a} \Rightarrow T(x) = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{a} \cdot x$$

som gir

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

Dette er analogt med elektrisk motstand og Ohms lov $\vec{j} = \sigma \vec{E} = -\sigma \nabla V$ for elektrisk strømtetthet. Kjente relasjoner for serie- og parallellkobling i elektrisitetstære må dermed også gjelde for varmemotstander.

11.3.2 Varmedledningstiligningen

Generelt er $T = T(\vec{r}, t)$. Finner da en partiell diff.ligning for T ved å kombinere energibevarelse med Fouriers lov.

Energibevarelse er uttrykt ved kontinuitetsligningen

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = 0$$

Her er u energi pr volumenhet. Vi har tilsvarende ligning for masse og ladning, og som kjent for sannsynlighet i kvantemekanikken.

For et fast, lite volum V :

$$C_V = \frac{dU}{dT} = V \frac{du}{dT} \Rightarrow du = c \cdot dT \quad ; \quad c = C_V/V \Rightarrow \frac{\partial u}{\partial t} = c \frac{\partial T}{\partial t}$$

Fouriers lov gir $\nabla \cdot \vec{j} = -\nabla \cdot (\kappa \nabla T)$, som dermed gir

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

Som er **varmedledningstiligningen**.

11.3.3 Diffusjon, Ficks lov og diffusjonsligningen

Diffusjon er transport av partikler pga konsentrasjonsforskjeller, fra høy mot lav konsentrasjon.

NB: Diffusjon er ikke strømming pga trykkforskjeller!

En bakgrunn av andre typer partikler sørger for at total konsentrasjon og trykk holder seg konstant.

Vi ser altså på en situasjon der konsentrasjonen n av en gitt type partikler varierer, generelt i både rom og tid, dvs $n(\vec{r}, t)$

Empirisk er beskrivelsen av diffusjon nøyaktig som for varmeledning.

Ficks lov sier at partikkelstrømtettheten er proporsjonal med konsentrasjonsgradienten:

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

Partikkelbevarelse er uttrykt i kontinuitetsligningen

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = 0$$

Kombinasjon av Ficks lov og kont.lign gir **diffusjonsligningen**

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