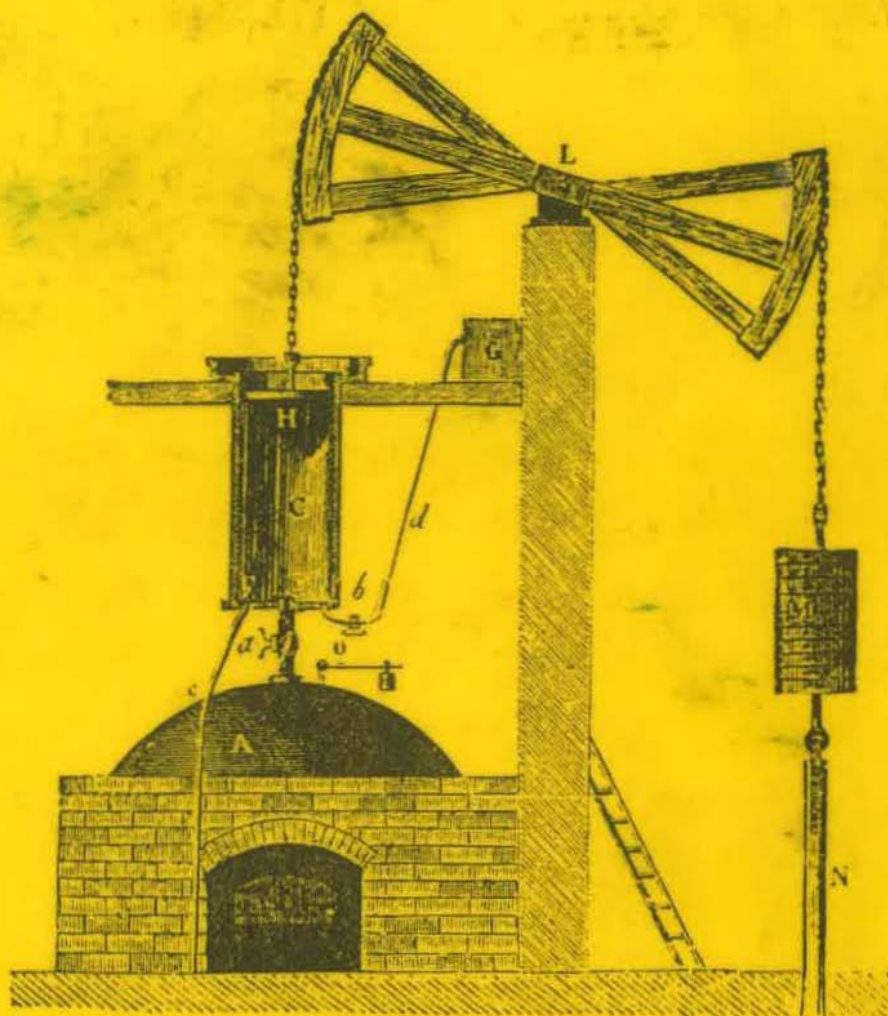




VARMELÆRE

Noter af Finn B. Rasmussen

Nogle vigtige Naturkonstanter¹

Størrelse	Symbol	Talværdi ²	Enhed
Avogadros tal	N_A	6,022 136 7	10^{23} mol^{-1}
Atommassekonstanten, $m_a(^{12}\text{C})/12$	m_u	1,660 540 2	10^{-27} kg
Boltzmanns konstant	k	1,380 658	$10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Gaskonstanten	R	8,314 510	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Plancks konstant	h	6.626 075 5	10^{-34} J s
Stefan-Boltzmann- konstanten	σ	5,670 51	$10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
Newtonske			
Gravitationskonstant	G	6,672 59	$10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$
Lysets hastighed (def.)	c	299 792 458	m s^{-1}

Forsidebilledet: Newcomen's "atmosfæriske" dampmaskine, den første kendte dampmaskine i praktisk brug.

¹1986 CODATA justering, se f.eks. Physics Today, august 1989.

²afrundet således, at kun de sidste eller de to sidste cifre er usikre.

Noter til

VARMELÆRE

af Finn B. Rasmussen



2. rettede udgave, Januar 1994

Denne bog / forelæsningsnote er blevet digitaliseret af Martin Skogstad-von Qualen, og er en del af et projekt der har til formål at gøre tekster, forfattet af danske fysikere, tilgængelige for offentligheden. Teksterne, der hovedsageligt skrevet i 90'erne, blev anskaffet i så fine udgaver som muligt, hvorefter de blev skannet på en fotokopimaskine i en opløsning på 600 dpi (S/H) i tiff format. De skannede billeder dannede så udgangspunkt for en pdf-fil, hvorpå der blev udført elektronisk tekstgenkendelse (OCR).

Bookmarks og links blev herefter tilføjet for at lette navigationen i dokumenterne. Andre af teksterne var tilgængelige i digital form, således at kun bookmarks er tilføjet.

Projektet blev startet i november 2018 og omkring juni 2019 var alle bøger / noter klar til at blive lagt op på www.nbi.ku.dk.

Skulle nogen have spørgsmål til projektet kan Martin kontaktes på martinskogstad@gmail.com

En stor tak til professor emeritus Henrik Smith som også er forfatter til flere af bøgerne, og til lektor i fysik ved NBI Jens Paaske for samarbejde, opmuntring, valg af materiale og lån af fine eksemplarer af værkerne.

Indhold

1	Termodynamik og statistisk fysik	3
2	Termodynamiske grundbegreber	7
2.1	Tilstandsvariable	7
2.2	Trykket af en ideal gas	9
2.3	Termometre og temperatur	12
2.4	En foreløbig temperaturdefinition	14
2.5	Tilstandsligninger	20
2.5.1	ideale og virkelige gasser	20
2.5.2	lineære approksimationer	22
2.5.3	hvilke uafhængige variable er der ?	24
2.6	Termodynamikkens 1. hovedsætning	25
3	Energisætningen anvendt	31
3.1	Arbejdet ved en rumfangsændring	31
3.2	Opvarmning. Varmekapacitet	33
3.3	U for ideal gas. Joule's forsøg	34
3.4	$C_p - C_V$ for en ideal gas	37
3.5	Adiabat for en ideal gas	38
3.6	Anvendelser af adiabatligningen	40
3.6.1	γ målt ved Clement og Desorme's metode	40
3.6.2	Temperaturvariationen i troposfæren	41
3.7	Varmekapacitet af gasser og faste stoffer	43
3.7.1	ideal, enatomig gas	43
3.7.2	ligefordelingsloven	44
3.7.3	harmonisk oscillator. Faste stoffer	45
3.7.4	flasker: fleratomige gasser og metaller	46
3.8	$C_p - C_V$ for et vilkårligt stof	47
3.9	Enthalpi	48
3.9.1	eksempel: Fordampning	50
3.9.2	eksempel: Joule-Thomson ekspansion	50
3.10	Elastisk strækning af en metaltråd	52
3.11	Opgaver til kapitel 3	55

4	Termodynamikkens 2. hovedsætning	61
4.1	2. hovedsætning	61
4.2	Carnot's sætning. Termodynamisk temperatur	64
4.3	Carnot's kredsproces med en ideal gas	68
4.4	Clausius' ulighed	70
4.5	Entropi	73
4.6	Opgaver til kapitel 4	76
5	Entropisætningen anvendt	81
5.1	$C_p - C_V$	82
5.2	Reversibel elastisk udvidelse af en metaltråd	84
5.3	Stirling-processen	87
5.4	Kondensation af en gas. Kritisk punkt	89
5.5	Nogle tilstandsdiagrammer	92
5.6	Clapeyron's ligning	96
5.7	En gas af fotoner	99
5.8	Opgaver til kapitel 5	101
6	De termodynamiske potentialer	105
6.1	Den indre energi U	105
6.2	Enthalpien H	106
6.3	(Helmholtz') frie energi F	108
6.4	Gibbs-funktionen G	109
6.5	Clapeyron's ligning udledt ved brug af G	110
6.6	Joule-Thomson koefficienten	111
6.7	Kriterier for termodynamisk ligevægt	114
6.8	Opgaver til kapitel 6	118
7	Kinetisk Gasteori	121
7.1	Maxwell's hastighedsfordeling	121
7.2	Stødtal og tryk	126
7.3	Effusion	128
7.4	Den frie middelvejlængde	131
7.5	Diffusion	132
7.6	Varmeledningsevne og viskositet	135

8	Statistisk Fysik	139
8.1	Den barometriske højdefordeling	139
8.2	Hastighedsfordelingen	140
8.3	Boltzmann fordelingen	143
8.4	Kvantesystemer 1: to niveauer	145
8.5	Kvantesystemer 2: harmonisk oscillator	147
8.6	Planck's strålingslov	150
8.7	Gassernes varmekapacitet	153
8.7.1	ligefordelingsloven	153
8.7.2	molekylernes frihedsgrader	154
8.8	Boltzmann's entropidefinition	155
8.8.1	et statistisk eksperiment	155
8.8.2	$S = k \ln W$	157
8.8.3	Eksempel: fra Boltzmann's entropi til temperatur . . .	158
8.8.4	Eksempel: termodynamisk ligevægt	159
A	Matematiske formler	162
A.1	Tilstandsvariables afledede	162
A.2	Nogle nyttige rækkeudviklinger	163
A.3	Integraler med fordelingsfunktionen	163
B	Systemer og processer	165
C	Den internationale temperaturskala	166
D	Svar på opgaverne eller vink til løsning	168
E	Nogle kogepunkter og kritiske data	173
F	Nogle vigtige Naturkonstanter	174
	Stikordsregister	175

At skrive, så det er til at forstå, er ikke let. Det har talrige spørgsmål, ændringsforslag og kritikpunkter fra noternes primære læserskare klart vist mig. Christian, Irene, Joakim, Kasper, Kasper, Kim, Michael, Niels og Rasmus var særligt energiske eller vedholdende i bogens første år. Velovervejede kommentarer fra Nancy Saksulv har givet anledning til en del tilretninger i nærværende optryk af 2. udgave.

I begyndelsesfasen fik jeg megen hjælp og inspiration af mine kolleger, Hans Henrik Andersen, Erland Brun Hansen, Per Hedegaard, Jens Martin Knudsen og Malte Olsen.

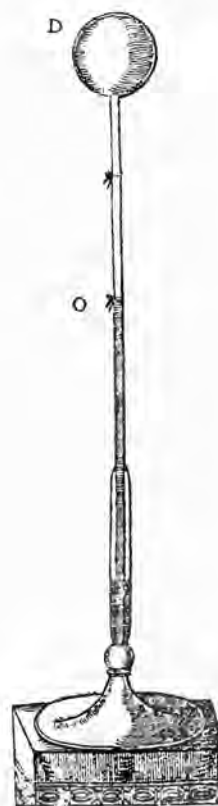
Egentlige ændringer i forhold til udgaven fra Januar 1992 er følgende: beviset for Carnot's sætning har fået en mere gennemskuelig form, overensstemmelsen mellem den termodynamiske temperatur og gasskalaen er gjort klarere ved midlertidigt at kalde sidstnævnte for T^* , og der er tilføjet et register.

Som før er det en fornøjelse at kunne takke H. C. Ørsted Instituttets tegnestue og HCØ-tryk for et omhyggeligt og smukt arbejde.

Københavns Universitet,
Ørsted Laboratoriet,
10. januar 1994

Finn Berg Rasmussen

Termodynamik og statistisk fysik



Termometer fra Galilei's tid, ca. 1610

1 Termodynamik og statistisk fysik

Varmelæren beskæftiger sig med de sider af makroskopiske systemers fysik, som kan indebære temperaturændringer, overførsler af varme og omdannelser mellem forskellige tilstandsformer.

Ved et makroskopisk system forstås i denne sammenhæng et system, der omfatter en så stor mængde stof, at det er uden mening at prøve på at følge bevægelsen af de enkelte atomare bestanddele. Tænk f. eks. på en kubikmillimeter gasformig helium i en lukket beholder ved atmosfæretryk og stuetemperatur. Den vejer ca. $0,16 \mu\text{g}$ og indeholder omkring $2 \times 10^{16} = N$ partikler, hver bestående af et He-atom. Her står man altså foran et bevægelsesproblem med et uhyre antal variable, nemlig $3N$ stedkoordinater og $3N$ hastighedskomponenter. Hvis man forestiller sig gassen som bestående af partikler, der adlyder den klassiske Newton'ske mekanik, så vil en løsning af problemet kræve kendskab til ikke alene de kraftlove, der gælder, men også til et sæt begyndelsesbetingelser. Man skulle m. a. o. måle sted og hastighed af hver partikel til et givet udgangstidspunkt. En sådan måling er klart umulig, og det samlede projekt ville oven i købet være inderligt uinteressant, fordi det eventuelle resultat ville være en informationsmængde, som var fuldstændigt uoverskuelig.

Langt mere overkommeligt og i de fleste tilfælde fuldt tilstrækkeligt er det at beregne molekylbevægelsernes samlede virkning, som den giver sig til kende i systemets makroskopiske egenskaber: energi, tryk, varmekapacitet, gnidningsmodstand, o. s. v. I eksemplet med en gas fremkommer gassens tryk mod beholdervæggene som en samlet virkning af, at molekylerne bombarderer væggene og kastes tilbage. Her behøver man ikke at følge det enkelte molekyles bevægelse. Det, der er brug for, er molekylernes virkning *i gennemsnit*. At forbinde forholdene på det mikroskopiske niveau med de makroskopiske parametre er målet for *den statistiske mekanik*.

I statistisk mekanik går man ud fra et vist kendskab til enkeltdelens egenskaber, samt til eventuelle vekselvirkninger med ydre kraftfelter eller mellem partiklerne indbyrdes. Begyndelsesbetingelserne, som man alligevel ikke kender i detaljer, afløses af antagelser om, hvor *hyppigt* de forskellige positioner, hastigheder eller energier forekommer. For en gas i en lille beholder kunne man f. eks. antage, at molekylerne var jævnt fordelt over hele rumfanget, og at deres hastigheder var ligeligt fordelt i alle retninger. På dette grundlag beregner man så ved statistiske metoder de mest *sandsyn-*

lige værdier for systemets egenskaber (f. eks. trykket). Når partikelantallet er stort nok, kan man på denne måde beregne de makroskopiske parametre meget nøjagtigt.

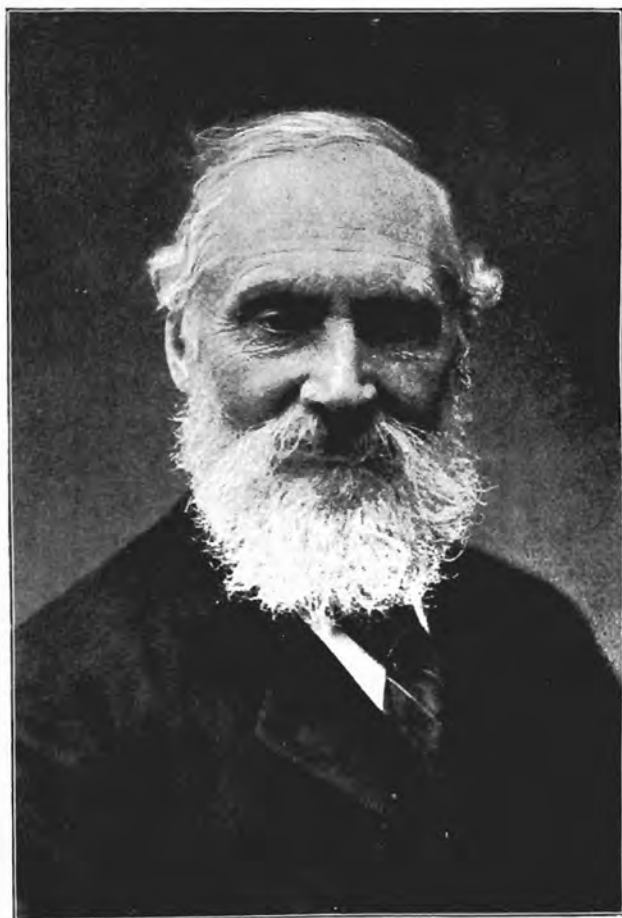
I stedet for at tale om "makroskopiske" parametre taler man også tit om "fænomenologiske" parametre eller egenskaber, fordi der overvejende tænkes på fænomener, som vi kan opleve (næsten) direkte med vores sanser. Den fænomenologiske gren af varmelæren betegnes *termodynamik*. Den behandler alene de betragtede systemers fænomenologiske egenskaber og relationer mellem disse. Betegnelsen *termodynamik* er lidt misvisende, fordi man først og fremmest beskæftiger sig med systemer i ligevægt, men navnet er nu så fast indarbejdet i fysikkens sprogbrug, at en ændring kun ville give anledning til misforståelser. En moderne udviklingsretning kaldes endda ikke-ligevægts-termodynamik uden, at nogen trækker på smilebåndet over det.

Termodynamikken bygger på to hovedsætninger, der første gang blev formuleret samlet i 1850, af R. Clausius. Denne begivenhed dannede en foreløbig afslutning på århundreders spekulationer over varmens natur. Dette spørgsmål var blevet akut i 1840'erne, hvor Robert Mayer og James P. Joule viste, at varmen er en form for energi, og hvor energibevarelse dermed tilsyneladende kom i modstrid med Sadi Carnot's ellers meget overbevisende tanker (1824) om dampmaskinens arbejds måde.

I sidste halvdel af 1800-tallet udvikledes den statistiske mekanik eller statistiske termodynamik (Maxwell, Boltzmann og Gibbs), og det blev her klarlagt, hvordan termodynamikkens hovedsætninger fremkommer som konsekvenser af en statistisk behandling af de mikroskopiske processer.

I nærværende fremstilling indføres termodynamikken som en fænomenologisk teori, med spredte sideblik til den mikroskopiske baggrund. Herved følger vi både den historiske udvikling og den korteste vej ind i de mange anvendelser, som denne gren af varmelæren har. Det er desuden værd at påpege, at de to hovedsætninger i sig selv kan betragtes som helt fundamentale i fysikken. I nyere tid er det ligefrem blevet foreslået (Ilya Prigogine) at tage den 2. hovedsætning som et grundlæggende udgangspunkt for vores verdensopfattelse. Prigogine forsøger herved bl. a. at opløse de modsætninger, der efter nogle fysikeres mening stadig findes omkring fortolkningen af kvantefysikken.

Termodynamiske grundbegreber



Lord Kelvin (Sir William Thomson).

2 Termodynamiske grundbegreber

2.1 Tilstandsvariable

Som diskuteret ovenfor stiler vi i termodynamikken efter en makroskopisk beskrivelse. Hvilke variable, som er nødvendige til beskrivelse af et givet system, afhænger selvsagt af, hvilket system, der er tale om.

Det simplest tænkelige system består af et enkelt stof i een tilstandsform: et fast legeme, en væske eller en gas. Mængden af tilstedeværende stof vil vi angive enten ved massen m eller ved antallet af mol, ν . For ν er der indført standardbetegnelsen *stofmængde*, og ν vil her blive betragtet som en fysisk størrelse med enheden mol. ν er altså ikke dimensionsløs. Hvad enten man bruger m eller ν , så kan man af dem beregne, hvor mange molekyler (eller atomer), der er tilstede. Hvis man specielt betragter en proces, hvor m eller ν er konstant, så ved man også, at antallet af molekyler (atomer) er konstant.

Rumfanget V kan derimod ikke bruges til at angive mængden af stof. En 1-liters trykflaske indeholdende en kostbar gas er betydeligt mere værd, hvis trykket er højt, end hvis det er lavt (forudsat, at temperaturen er uændret).

Trykket p af en gas eller væske mod en plan flade defineres som kraften vinkelret på fladen divideret med fladens areal. I fig. (2.1) er en væske (eller gas) indesluttet i en cylinder under et vægtløst stempel, der kan bevæge sig lodret langs cylinderens akse uden gnidningsmodstand. Stemplet er belastet med massen m_s , og væsken må derfor påvirke det med kraften $m_s g$, hvor g er tyngdeaccelerationen (hvis stemplet da er i hvile). Hvis stemplets areal er A , så er trykket imod det $p_s = m_s g / A$. Trykket p_b mod beholderens bund er lidt større: $p_b = p_s + m_l g / A$, hvor m_l er væskens masse. I termodynamikken vil vi overvejende holde os til situationer, hvor trykforskelle af denne slags



Figur 2.1: Cylinderens indhold er et termodynamisk system, hvor trykket er konstant

kan betragtes som forsvindende, så at vi overalt har samme tryk $p \simeq p_s \simeq p_b$. SI-enheden for tryk er 1 Pascal = 1 N/m^2 , forkortet Pa.

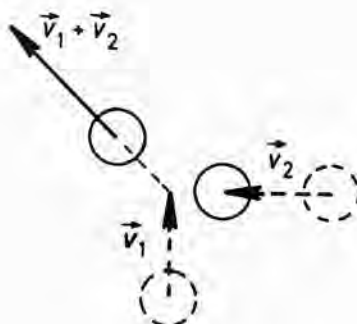
Energien af et termodynamisk system kan indeholde bidrag af mange forskellige slags, som mekanisk energi, magnetisk energi, elektrostatiske energi, og kemisk energi. På det mikroskopiske niveau kunne man tænke på kinetisk og potentiel energi af molekylerne i en gas, på potentiel energi af atomare magneter (eller elektriske dipoler) i et magnetfelt (elektrisk felt) eller på bindingsenergi mellem atomer. Ligesom i den mekaniske fysik er energien ikke en absolut størrelse, men må defineres med reference til et valgt nulpunkt, hvilket hænger sammen med, at det kun er *ændringer* i energien, der har fysisk betydning.

I termodynamikken interesserer vi os for de energioverførsler, som medfører ændringer internt i systemet. Lad os f. eks. i fig. (2.1) vælge væsken i cylinderen som det betragtede termodynamiske system. Ved at flytte stemplet kan vi fremkalde en ændring i systemets indre tilstand. Det udførte arbejde bidrager til systemets indre energi. Om cylinder, stempel og væske som helhed er i bevægelse og som følge heraf besidder en ekstra kinetisk energi, er normalt ikke relevant for den termodynamiske beskrivelse. Af denne grund tales der i termodynamik mest om indre energi, og der benyttes den specielle betegnelse U for denne. Under 1. hovedsætning skal vi diskutere den indre energi mere udførligt.

Det er nyttigt at skelne mellem *intensive* og *ekstensive* variable. De intensive variable kan siges at angive en intensitet. Tryk, temperatur eller elektrisk feltstyrke er eksempler. De afhænger ikke umiddelbart af systemets størrelse. Hvis vi har en gas ved trykket p og temperaturen T i en lukket beholder og deler beholderen midt over ved at indlægge en skillevæg, så har hver halvdel af gassen stadig trykket p og temperaturen T . Rumfanget er derimod halveret, og det samme gælder energien: V og U er ekstensive variable. De er proportionale med stofmængden, for konstante intensive variable.

De nævnte variable og mange flere kan bruges til at beskrive et givet systems tilstand. Man vil sjældent være i tvivl om hvilke variable og hvor mange, som kræves under givne omstændigheder. Hvis der er flere stoffer til stede, må man kunne finde mængden af hvert stof. Hvis et stof er til stede i flere tilstandsformer, f. eks. væske og damp, er der brug for at kunne angive brøkdelen af hver fase. Temperaturen spiller en ganske særlig rolle og vil blive diskuteret adskillige gange i det følgende.

Det skal endelig understreges, at der er to vigtige størrelser i termo-



Figur 2.2: Molekyler i en gas kan ikke have samme fart ret længe

dynamikken, som ikke under nogen omstændigheder kan bruges som tilstandsvariable: arbejde og varme. Vi kan *ændre* et systems tilstand ved at lade det udføre arbejde eller ved at tilføre det varme, men det udførte arbejde eller den tilførte varmemængde kan ikke i sig selv bruges til at fortælle hvilken tilstand, systemet befinder sig i.

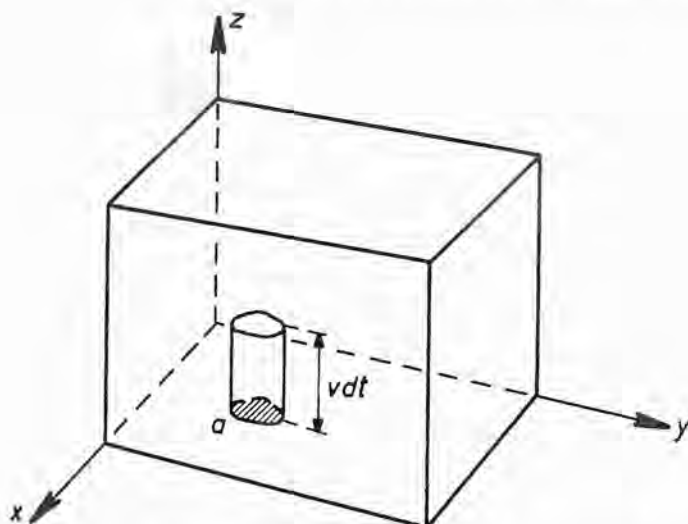
2.2 Trykket af en ideal gas

Til illustration af samspillet mellem mikroskopiske forhold og makroskopiske parametre vil vi opstille en simpel model for en gas og beregne dens tryk.

Vi betragter en enatomig gas, det vil sige en gas, hvor hvert molekyle kun består af eet atom. Det gælder for ædelgasserne (Helium, Neon, Argon etc.) og for dampene af mange metaller. Hvert atom betragtes som en stabil partikel, af form som en lille kugle.

Vi tænker os gassen indesluttet i en lukket beholder. Molekylerne farer rundt inde i beholderen, og undertiden støder de sammen indbyrdes, undertiden med beholderens vægge. Når vi ser bort fra tyngdefeltet, er alle steder og alle retninger i beholderen lige gode. Vi kan da regne med, at partiklernes tæthed er den samme overalt, og at deres hastigheder er ligeligt fordelt i alle retninger.

Molekylhastighedernes størrelse må imidlertid variere, både når man sammenligner forskellige molekylers fart til en given tid, og når man følger et bestemt molekyles bevægelse igennem nogen tid. Tænk blot på en puk, der bevæger sig over en glat isflade med hastighedsvektoren $\vec{v}_1$ (figur 2.2). Hvis den f. eks. bliver ramt i et centralt stød af en anden puk (med samme



Figur 2.3: Simplificeret beregning af trykket i en ideal gas

masse), der kommer ind lige fra siden med hastigheden v_2 , hvor $v_2 = v_1$, så vil puk nr. 2 overføre hele sin impuls til puk nr. 1. Puk 1 vil fortsætte med hastigheden $v_2 + v_1$, mens puk 2 bliver liggende stille. Et øjeblik senere bliver puk 2 måske ramt af en tredje puk og sat i bevægelse igen. Overfører vi dette billede på molekylerne i gassen, ser vi, at selv om man tænkte sig alle molekyler startet med samme begyndelsesfart, ville der efter en kort tid (med mange sammenstød) forekomme molekylhastigheder af vidt forskellige størrelser.

I en *ideal gas* tænker man sig, at molekylerne bevæger sig som frie partikler imellem sammenstødene. Der virker altså ingen kræfter imellem molekylerne, undtagen i de korte tidsrum, hvor de støder sammen. Vi skal nu beregne trykket af en sådan ideal gas.

Lad beholderen have rumfanget V , og lad der være N molekyler i beholderen (fig. 2.3). Partiklernes tæthed n er den samme overalt: $n = N/V$, og alle hastighedsretninger forekommer lige hyppigt.

Gassens tryk mod f. eks. bunden af beholderen i figur 2.3 skyldes molekylernes stadige bombardement af bundfladen. Lad os antage, at molekylernes sammenstød med bunden er elastiske. Et molekyle, der rammer bunden med den lodrette hastighedskomponent $-v$, bliver så kastet tilbage med den lodrette hastighed $+v$. Hvis dets masse er m , er dets lodrette impuls blevet

ændret med $2mv$. Impulsændringen kræver en kraft fra bunden rettet lodret opad. Omvendt har molekylet under stødet påvirket bunden med en kraft nedad.

Vi indlægger et koordinatsystem som vist (fig. 2.3), og for at undgå nogle matematiske ubehageligheder vil vi gøre et par stærkt simplificerende antagelser: 1) alle molekyler har samme fart v ; 2) molekylerne bevæger sig kun i retninger parallelt med koordinataksene. Der forekommer altså kun hastighedsvektorerne $(\pm v, 0, 0)$, $(0, \pm v, 0)$ og $(0, 0, \pm v)$. Hvis disse seks forekommer lige hyppigt, er der i et givet øjeblik en sjettedel af molekylerne, som har bevægelsesretning mod bunden.

Vi betragter nu de molekyler, som i løbet af et kort tidsrum dt rammer bundfladen indenfor et område med arealet a . De befinder sig ved begyndelsen af dt indenfor en lodret cylinder med grundfladen a og højden $v dt$. Cylinderen har rumfanget $av dt$ og indeholder $nav dt$ molekyler. Kun en sjettedel af disse er på vej nedad, så a rammes i tiden dt af

$$dn_s = \frac{1}{6}nav dt$$

molekyler. Indenfor tiden dt får disse molekyler en samlet impulsændring på $2mv dn_s$. Impulsændringen er lig med kraftens impuls $F dt$ taget over det samme tidsrum:

$$F dt = 2mv \frac{1}{6}nav dt.$$

Trykket er defineret som $p = F/a$, og vi finder så

$$p = \frac{1}{3}nmv^2.$$

Hvis vi indfører betegnelsen ϵ for det enkelte molekyles kinetiske energi, $\epsilon = \frac{1}{2}mv^2$, kan resultatet skrives:

$$p = \frac{2}{3}n\epsilon. \quad (2.1)$$

Som diskuteret ovenfor er det helt utænkeligt, at alle molekyler skulle have samme fart. Men man kunne sige, at vi har betragtet gassen som bestående af lutter "gennemsnitsmolekyler". Formlen for p viser, at det er gennemsnittet af molekylernes kinetiske energi, der skal bruges. Vi kalder det i 'te molekyles kinetiske energi ϵ_i . Energiens middelværdi defineres ved:

$$\bar{\epsilon} \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \epsilon_i, \quad (2.2)$$

og det er altså denne størrelse, der skal bruges i formelen for p .

Antagelsen om kun seks bevægelsesretninger for molekylerne ser drastisk ud, men vi skal senere gennemføre beregningen med alle retninger tilladt og vil da opdage, at resultatet ovenfor er korrekt.

2.3 Termometre og temperatur

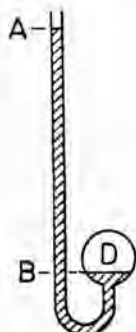
Varme og kulde spiller en sådan rolle for vore livsbetingelser, at en opfattelse af temperatur, eller fornemmelse af varmegrad, må have været bevidst for mennesket fra de ældste tider.

Sproget rummer en hel temperaturskala: iskold, kold, kølig, lunken, varm, hed, glohed o. s. v. Ud fra et fysikersynspunkt er denne skala helt ubrugelig, ikke blot fordi den er kvalitativ, men også fordi samme ord, brugt nogenlunde objektivt (d. v. s. af forskellige, uafhængige iagttagere), kan betegne temmeligt forskellige varmegrader: hvis en person er kold eller varm på panden, drejer det sig om temperaturforskelle på nogle få grader; i december måned kan "en varm dag" betyde, at temperaturen er 10°C , mens vand, der er 15°C , af de fleste vil blive karakteriseret som "iskoldt", hvis de forventes at bade i det. At fysikere også er mennesker, kan man se af et aktuelt eksempel. Verden rundt taler man i disse år om "højtemperatursuperledning", selv om det drejer sig om et fænomen, som i virkeligheden kun ses ved temperaturer under -150°C (december 1988!).

Termometrets opfindelse tilskrives Galilei. Kort før år 1600 havde han et instrument i brug, hvor man ved højden af en vandsøjle kunne iagttage luftens udvidelse ved opvarmning. Galilei's termometer er afbildet side 2.

I det følgende århundrede udvikledes væsketermometre, som både er lettere at håndtere og som har en visning, der er uafhængig af barometerstanden. Disse er som bekendt stadig i udbredt anvendelse. Indførelsen af termometriske *fikspunkter*, f. eks. vandets frysepunkt og kogepunkt, gjorde det senere muligt at sammenligne temperaturer målt på forskellige lokaliteter.

I princippet kan denne form for temperatur"måling" foretages ved hjælp af et hvilkensomhelst fænomen, der ændrer sig med temperaturen. Metoder, der nu spiller en betydelig rolle, er baseret på f. eks. termoelektricitet, elektrisk ledningsevne, andre elektriske og magnetiske egenskaber, væskers damptryk, og varmestråling. Men spørgsmålet er, hvad det er for en størrelse, man måler. Alle de nævnte termometre kan *genkende* en varmetilstand, men der mangler et princip til at fortælle os, hvilket termometer, der er "bedst".



Figur 2.4: Amontons' lufttermometer. Lufttrykket måles v.h.j.a. en kviksølvssøjle i et tyndt rør, så rumfanget næsten er konstant.

For at skære problemet ud i pap kan vi forestille os at kalibrere et platintermometer, hvor den målte egenskab er den elektriske modstand af en platintråd, og et sprittermometer, hvor vi måler sprittens rumfang, ved de to kendte fikspunkter: vandets frysepunkt og kogepunkt. For at måle mellem-liggende temperaturer deler vi platintermometerets modstandsændring mellem de to fikspunkter i 100 lige store dele og gør ligesådan med sprittens rumfangsændring. Kan vi nu være sikre på, at de to temperaturskalaer er ens? Hvis det ene termometer viser 49 grader, når det andet viser 50, hvilket af dem skal vi så vælge som det rigtige? Helt galt kunne det gå, hvis vi havde brugt vand i stedet for sprit, fordi vandets rumfang har et minimum et sted på skalaen (ved $3,8^{\circ}\text{C}$).

Den første spire til en opfattelse af temperatur som en absolut størrelse skyldes Amontons. Amontons arbejdede med lufttermometre (fig. 2.4), hvor han holdt luftens rumfang konstant og brugte trykket som angivelse af varmetilstanden (temperaturen). I 1703 fremsætter han den ide, at den størst tænkelige kulde må være den temperatur, hvor luftens tryk er nul. I forlængelse heraf bemærker han, at den største vinterkulde i Paris ikke er mere forskellig fra den stærkeste sommervarme, end at deres forhold er 5:6.

Amontons havde ved eksperimenter med sine lufttermometre opdaget, at trykket forøgedes med en trediedel, hver gang et termometer blev flyttet fra koldt vand til kogende vand, uanset hvilken tæthed luften i termometerbeholderen havde. Amontons forestillede sig "varmen" som en sværm af småpartikler i hurtig bevægelse, der trængte ind i luftmassen og holdt dens dele fra hinanden. "Varmen" blev således årsag til trykket, og hvis der ingen

varme var, måtte trykket være nul.

Spørgsmålet om valg af en temperaturdefinition hænger netop nøje sammen med de forestillinger, man gør sig om varmens natur. Når Amontons' lufttermometer henimod slutningen af 1700-tallet begyndte at vinde frem som videnskabeligt termometer, hang det for det første sammen med, at dette termometers visning var uafhængigt af gassens tæthed og - som det efterhånden viste sig - dens art. For det andet førte målinger af forskellige stoffers termiske egenskaber med denne temperaturskala til resultater, der indenfor det dengang tilgængelige temperaturområde var i overensstemmelse med tidens varmeteorier.

I næste afsnit skal vi opstille en temperaturskala til foreløbig brug, men lad os resumere ovenstående diskussion med at slå fast, at vi står overfor to principielt uafhængige opgaver:

1. at definere "temperatur" på en måde, der ikke afhænger af noget bestemt termometer eller af noget bestemt stof, og
2. at fastlægge en praktisk temperaturskala, i form af måleforskrifter, der så nøjagtigt som muligt gengiver den idealt definerede temperatur.

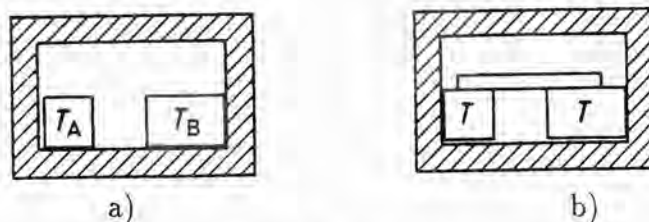
Historisk set kunne første opgave ikke løses tilfredsstillende, førend termodynamikkens to hovedsætninger var blevet opdaget. Den anden opgave arbejdes der på fortløbende, i takt med den eksperimentelle udvikling.

2.4 En foreløbig temperaturdefinition

I dette afsnit skal vi tage de første skridt til indførelse af et måltal T , der svarer til den meget stærke, intuitive temperaturfornemmelse, som vi på forhånd har.

Temperatur hænger meget nøje sammen med begrebet *termisk ligevægt*. Hvis vi overlader et system helt til sig selv, d. v. s. hvis vi forhindrer, at systemet udefra kan modtage eller udadtil afgive varme, og iøvrigt ikke forstyrrer det på anden måde end ved at iagttage nogle af dets tilstandsvariable, så viser erfaringen, at disse tilstandsvariable efterhånden bliver konstante. Systemet siges så at være i en termisk ligevægtstilstand eller i indre termisk ligevægt.

Først når et legeme er i indre termisk ligevægt, kan vi tilskrive det en temperatur. Inden vi spekulerer over at sætte tal på, må vi definere, hvordan vi sammenligner forskellige legemers temperatur. Lad os tage to legemer A



Figur 2.5: a) To legemer ved ens eller forskellige temperaturer, isolerede fra omgivelserne og uden indbyrdes kontakt. b) Legemerne i termisk kontakt med hinanden.

og B, der hver for sig er bragt i indre termisk ligevægt, og som derved har antaget temperaturerne T_A og T_B (fig. 2.5, a). Vi bringer nu A og B i kontakt med hinanden på en måde, der erfaringsmæssigt giver mulighed for, at varme kan forplante sig fra det ene til det andet. I figur 2.5 b) er det gjort ved at forbinde A og B med en kobberstang. Hvis der ikke som følge heraf sker nogen ændring i A's eller B's tilstandsvariable, siger vi at $T_A = T_B$. I modsat fald er temperaturerne forskellige. Hvis vi nu afventer den tid, da parametrene igen er konstante, så udgør A, B og kobberstangen et system i termisk ligevægt med en (fælles) temperatur T .

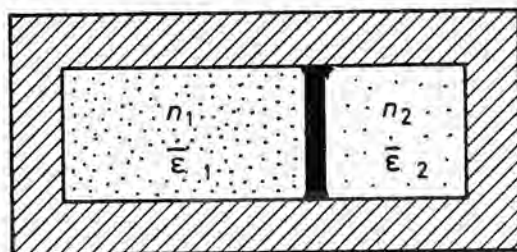
På dette grundlag kan vi allerede foretage et eksperiment. Foruden de to legemer A og B, hvis temperaturer forudsættes ens, tager vi et tredje legeme C, hvis temperatur T_C er lig med T_A , og sammenligner T_C og T_B . Vi vil da finde, at $T_C = T_B$. Denne erfaring kaldes termodynamikkens 0'te hovedsætning.

Den 0'te hovedsætning er tilstrækkelig til at sikre, at vi kan vælge at bruge legemet A som termometer, f. eks. til at konstatere, at vand i forskellige beholdere har samme kogepunkt.

Det ovenfor sagte identificerer tydeligt temperaturen som en intensiv variabel. Hvis vi deler et legeme, der er i indre termisk ligevægt ved temperaturen T , i to eller flere dele, så har hver del temperaturen T .

For øjeblikket kan vi ikke ved makroskopiske betragtninger komme videre med definition af den termodynamiske temperatur, men lad os se i et eksempel, hvordan billedet tegner sig på det mikroskopiske plan.

Figur 2.6 viser en lukket cylinder med en fast metalvæg, som adskiller to mængder af den samme ideale, enatomige gas. Cylinderen er varmeisoleret fra omgivelserne, men skillevæggen kan lede varme mellem de to gasrumfang.

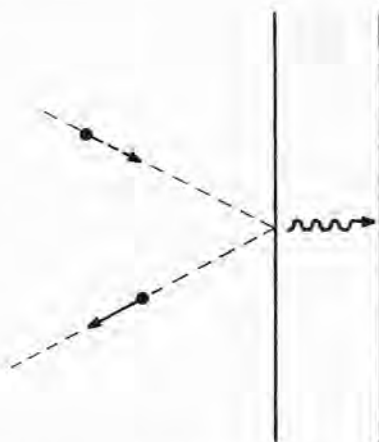


Figur 2.6: To rumfang af en enatomig ideal gas i termisk kontakt. Når der er ligevægt, er molekylnes middelennergier ens.

Systemet har været overladt til sig selv så længe, at cylinderens indre (gas og skillevæg) er i termisk ligevægt.

Molekyltæthederne i de to rum, n_1 og n_2 , kan være forskellige, men vi vil nu argumentere for, at molekylnes middelennergier i de to rum, henholdsvis $\bar{\epsilon}_1$ og $\bar{\epsilon}_2$, må være ens, når der er termisk ligevægt.

Først skal vi se på, hvordan ligevægten mellem gassen i det ene rum og skillevæggens metal kommer i stand. Processen er alt for kompliceret til, at vi kan følge den i alle detaljer, så vi må nøjes med nogle kvalitative overvejelser. I figur 2.7 kommer et molekyle af gas nr. 1 ind mod skillevæggen og kastes tilbage. Væggen består, mikroskopisk set, af atomer, og det er helt utænkeligt, at gasmolekylets stød ikke sætter mindst et af disse i bevægelse. I et fast stof søger atomerne at holde hinanden fast i bestemte ligevægtsstillinger, og et givet atoms bevægelse forplanter sig derfor til naboerne. Den bevægelsesform, som er lettest at sætte i gang, er en lydbølge (ikke nødvendigvis med en hørbar frekvens). Gasmolekylet må altså ved sin refleksion fra overfladen afgive lidt energi til dannelsen af en lydbølge i væggen. Lydbølgen løber tværs gennem væggen, og lad os en overgang forestille os, at rumfang nr. 2 er helt tomt (vakuum). Når så lydbølgen ankommer til den modsatte overflade, har den ingen mulighed for at udbrede sig videre, men må blive reflekteret. Tilbage ved den første overflade sætter lydbølgen et lille område af denne i sving. Hvis et andet molekyle fra gassen rammer dette område i rette øjeblik, er der chance for, at lydbølgens energi overføres til molekylet, som derved reflekteres med højere energi, end det kom ind med. Det "rette øjeblik" vil man have, hvis overfladen netop er i bevægelse *imod* molekylet under stødet. I så fald vil molekylet blive reflekteret med en forøget fart.



Figur 2.7: Et gasmolekyle støder imod en fast væg og sætter en lydsvingning i gang

Den sidstnævnte proces er helt nødvendig for at etablere ligevægten. Væggen bombarderes hele tiden af molekyler i massevis. Hvis de udelukkende afleverer energi til væggen og sætter lydsvingninger i gang, så vil molekylernes samlede kinetiske energi aftage i tidens løb. Det samme vil gælde molekylernes middelenergi, og dermed vil trykket falde, i strid med, at vi har forudsat termisk ligevægt, hvor enhver tilstandsvariabel - altså også trykket - er konstant. Noget lignende kan man sige om den samlede energi E_{lyd} i de lydbølger, der løber frem og tilbage i væggen: den skal være konstant, og det kan den kun være, hvis væggen kan sende lige så meget energi ud i gassen, som den modtager.

Lad os nu sænke molekyltætheden i rum nr. 1 til det halve, men uden at ændre molekylernes energifordeling. I et givet tidsrum bliver væggen så ramt af halvt så mange molekyler som før. Indpumpningen af lydenergi må derfor blive halveret. Til gengæld bliver væggens mulighed for at levere energi tilbage til gassen også halveret. Der er derfor ingen grund til, at E_{lyd} , den samlede lydenergi i væggen, skulle ændres. Tværtimod er der grund til at regne med, at væggens chance for at modtage eller afgive energi i *de enkelte molekylstød* alene afhænger af væggens svingningstilstand, altså af E_{lyd} , og af molekylernes energier, som er forudsat uændret. På denne måde ser vi, at E_{lyd} må afhænge af molekylernes energier, specielt deres middelenergi $\bar{\epsilon}_1$, men ikke af deres tæthed n_1 . (Tænk f. eks. også på en beholder med luft, der

står i et rum med konstant temperatur. Hvis man pumper en del af luften ud og lader systemet falde til ro igen, så er beholdervæggens termiske tilstand uændret - forudsat at den ikke ligefrem bryder sammen under atmosfærens tryk).

Når rum 2 indeholder en gas, som er i termisk ligevægt med resten af systemet, er der nødvendigvis også ligevægt mellem denne gas og væggen. Men væggen er allerede i ligevægt med rum 1, og lydbølgerne i den har derfor en samlet energi E_{lyd} , som er bestemt af $\bar{\epsilon}_1$. Væggens ligevægt med rum 2 er da kun mulig, hvis gasmolekylerne her har samme middelenergi som molekylerne i rum 1:

$$\bar{\epsilon}_2 = \bar{\epsilon}_1. \quad (2.3)$$

Dette er kriteriet for termisk ligevægt mellem de to gasmængder.

Vi skal senere se, at betingelsen (2.3) også gælder for ligevægten mellem to *forskellige*, enatomige gasser. Heraf følger, at et temperaturmål, der er baseret på molekylernes middelenergi i en enatomig gas, vil svare til de krav, vi har opstillet i begyndelsen af dette afsnit, og ydermere have sin begrundelse i noget helt fundamentalt. Det ville være nærliggende simpelthen at definere måltallet for temperatur som molekylernes middelenergi:

$$T' = \bar{\epsilon} \text{ (forkert!)}$$

Herved ville temperatur blive udtrykt i energienheder (Joule), men vi ville komme i en urimelig konflikt med den temperaturskala, som er i brug overalt, og som har en lang tradition bag sig. For at kunne opnå overensstemmelse med den eksisterende skala indføres en proportionalitetskonstant k i temperaturdefinitionen. Af hensyn til senere anvendelser skriver vi definitionen på følgende form:

$$\bar{\epsilon} \equiv \frac{3}{2} k T. \quad (2.4)$$

k kaldes Boltzmann's konstant.

Vi vil nu konstruere en praktisk temperaturskala på grundlag af (2.4). En praktisk måleforskrift skal gerne være entydig. For at sikre det kan man foreskrive anvendelse af een bestemt gas. Det naturlige valg er helium, som er den gas, der afviger mindst fra en ideal gas. Næste problem er at finde en makroskopisk egenskab, der har en simpel sammenhæng med molekylernes middelenergi $\bar{\epsilon}$. I afsnittet om den ideale gas har vi allerede fundet en sådan

parameter, nemlig trykket, som ifølge ligning (2.1) er proportionalt med $\bar{\epsilon}$. Vi indsætter definitionen (2.4) i (2.1) og finder:

$$p = nkT. \quad (2.5)$$

(Her slap vi af med den mystiske faktor $\frac{3}{2}$).

I en opgave nedenfor kan man overbevise sig om, at (2.5) kan omformes til

$$pV = \nu RT, \quad (2.6)$$

hvor V er rumfanget af stofmængden ν af gassen ved trykket p . Den molare gaskonstant R er givet ved

$$R = N_A k,$$

hvor N_A (Avogadros tal) er antallet af molekyler i et mol. R har værdien 8,315 J/(K mol).

For at have en praktisk temperaturskala vil vi indtil videre bruge (2.6) som temperaturdefinition. Meningen er altså, at man først måler p og V for ν mol heliumgas, hvorefter man beregner T ud fra ligningen. Enheden på denne skala, 1 Kelvin = 1 K, er fastlagt ved værdien af R .

Det er ikke nødvendigt at indføre et specielt symbol for denne foreløbige temperatur. Vi skal komme til at se, at den er identisk med den senere definerede termodynamiske temperatur, i den udstrækning helium kan betragtes som en ideal gas.

Gastermometeret har et begrænset anvendelsesområde. Ved høje temperaturer bliver termometerbeholderens vægge gennemtrængelige for helium, eller de smelter. Ved lave temperaturer bliver trykket for lavt til at kunne måles. En temperaturskala, der defineres på denne måde, er således begrænset både foroven og forneden af eksperimentelle forhold. Ekstreme temperaturer, som i stjernernes indre (millioner af Kelvin) eller ved de koldeste laboratorieeksperimenter (under 1 nanokelvin) unddrager sig helt vores foreløbige skala.

Opgave 2.4 Brug definitionerne af molekyltætheden n og gaskonstanten R til at vise, at ligningerne (2.5) og (2.6) er ækvivalente. Beregn værdien af Boltzmann's konstant k , når $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

2.5 Tilstandsligninger

Vi vil nu se lidt på simple systemer. Ved et simpelt system forstås i første omgang et system, der består af et homogent stof i een tilstandsform, altså en gas, en væske, eller et fast stof.

Det er en almindelig erfaring, at hvis man tager en afgrænset mængde af et stof (gas, væske eller fast), tildeler det en bestemt temperatur T og underkaster det et bestemt tryk p , så antager det et ganske bestemt rumfang V . Ethvert legemes volumen V er med andre ord en funktion af legemets tryk og temperatur:

$$V = V(p, T).$$

Sagt mere symmetrisk eksisterer der for ethvert sådant simpelt system en ligning, der forbinder tryk, temperatur og rumfang:

$$f(p, T, V) = 0.$$

Enhver ligning, der udtrykker denne sammenhæng, kaldes en *tilstandsligning* for systemet.

2.5.1 ideale og virkelige gasser

Et stofs tilstandsligning må principielt findes ved måling. For alle gasser finder man, at de med tilnærmelse følger ligningen

$$pV = \nu RT, \quad (2.7)$$

hvor ν og R har samme betydning som i foregående afsnit.

Selv for heliumgas har denne ligning et fysisk indhold. Den definerer ikke blot temperaturen T , men indeholder tillige den påstand, at produktet pV også for helium er konstant, når T holdes konstant (Boyle-Mariottes lov). Denne påstand kan afprøves eksperimentelt, og "heliumligningen" er kun brugbar som foreløbig temperaturdefinition, fordi den stemmer overens med forsøgene.

Når alle gasser tilnærmelsesvis adlyder (2.7), så må de overvejelser, vi har gjort om den "ideale gas" og ved opstilling af heliumligningen, rumme nogle dybe træk, der er gyldige for gasser i al almindelighed. Træerne vokser imidlertid ikke ind i himlen. Man kan iagttage afvigelser fra (2.7), især ved lav temperatur og når molekylerne bringes tæt sammen. Som bekendt

kondenserer alle gasser til væske eller til fast stof, når de afkøles tilstrækkeligt ved konstant tryk.

Reelle gassers opførsel er forsøgt beskrevet ved forskellige tilstandsligninger, som enten kan være rent empiriske, altså helt baseret på eksperimentelle resultater, eller som kan være begrundet i en teoretisk model med parametre, der tilpasses eksperimenterne. Vi skal nu se et eksempel på det sidste: Van der Waals' tilstandsligning (1873) for en gas.

Vi modificerer ligning (2.7) ved at indføre det molare volumen $V_m = V/\nu$:

$$p = \frac{RT}{V_m}.$$

Molekylerne er ikke uendeligt små. Derfor er det rumfang, hvor de kan bevæge sig frit, mindre end det ydre, målte rumfang. Van der Waals tog hensyn til dette ved at subtrahere en konstant b i nævneren i ovenstående udtryk (b er ikke eksakt lig med, men af samme størrelsesorden som molekylernes rumfang).

Hertil kommer, at der må være en tiltrækning mellem molekylerne indbyrdes, eftersom gassen kan kondenseres. Tiltrækningen bevirker, at gassen ikke trykker så kraftigt på sine omgivelser (beholdervæggene), som en gas af helt frie partikler ville gøre. Ud fra overvejelser over kræfterne mellem molekyler foreslog Van der Waals, at trykket skulle korrigeres med et led af formen $-a/V_m^2$, svarende til, at tiltrækningskræfterne vokser, når molekylerne kommer nær hinanden.

Van der Waals' tilstandsligning lyder så:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}. \quad (2.8)$$

Den gælder ikke nøjagtigt, men den er en bedre tilnærmelse end den ideale gasligning (2.7), og som vi senere skal se, kan den redegøre for de kvalitative træk i reelle gassers opførsel, f. eks. deres kondensation.

Talværdierne af a og b for helium og for ilt (tabel 2.1) støtter van der Waals' model, idet et iltmolekyle ikke er ret meget større end et enkelt atom, medens tiltrækningskræfterne mellem iltmolekyler er væsentligt stærkere end mellem heliumatomer (hvad man f. eks. kan se af, at kogepunktet for ilt er ca. 20 gange så stort som kogepunktet for helium).

Man kan finde mere nøjagtige tilstandsligninger, enten ved at tillade en mere kompliceret form (og med flere parametre) eller ved at indsnævre

stof	$a \cdot 10^3 \text{ [Jm}^3\text{/mol}^2\text{]}$	$b \cdot 10^5 \text{ [m}^3\text{/mol]}$
helium He	3,4	2,3
ilt O ₂	140	3,2

Tabel 2.1: Van der Waals konstanter for helium og ilt(oxygen).

gyldighedsområdet. En systematisk fremgangsmåde er at foretage en matematisk rækkeudvikling efter en parameter, der afhænger af molekyltætheden. $1/V_m$ og p er de mest nærliggende:

$$pV_m = A\left(1 + \frac{B_1}{V_m} + \frac{C_1}{V_m^2} + \dots\right), \text{ eller} \quad (2.9)$$

$$pV_m = A(1 + B_2p + C_2p^2 + \dots). \quad (2.10)$$

Ved stor fortynding skal begge disse *virialudviklinger* gå over i ligningen for den ideale gas. Heraf følger, at A skal have værdien RT . Størrelsen af de temperaturafhængige *virialkoefficienter* B, C etc. afspejler kræfterne mellem molekylerne.

2.5.2 lineære approksimationer

Hvis der kun er tale om små ændringer af de variable, omkring et givet udgangspunkt, kan man bruge en lineær tilnærmelse til tilstandsligningen. Hyppigst foreligger dette i forbindelse med faste stoffer eller væsker.

Vi definerer følgende tre koefficienter:

$$\alpha_V \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.11)$$

$$\alpha_p \equiv \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (2.12)$$

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (2.13)$$

De kaldes kort for henholdsvis (rum)udvidelseskoefficient, trykkoefficient og kompressibilitet. Symbolerne kræver en nærmere forklaring. I definitionen af α_V f. eks. opfatter man V som en funktion af T og p og danner den partielle differentialkoefficient af V med hensyn til T . Den partielle afledede er sat i en parentes med et indeks p , og denne skrivemåde påpeger, at det er p , der skal holdes konstant under differentiationen. Det bemærkes iøvrigt, at vi her og overalt i det følgende holder stofmængden konstant. Denne betingelse er ikke opfyldt, hvis der foregår kemiske reaktioner i systemet.

Matematisk set er et sådant indeks helt overflødigt, for betydningen af den partielle afledede er, at man skal differentiere efter den pågældende variabel, mens man holder alle andre variable fast. Fysisk set er det imidlertid yderst relevant, fordi man herved specificerer en fysisk betingelse, der skal overholdes under måling af den pågældende koefficient. Det lille indeks p skal altså læses: "målingen skal foretages ved konstant tryk". Betydningen heraf er nok tydeligst for kompressibiliteten κ . I ord lyder den fuldstændige definition af κ : "mål den relative rumfangsændring for en given (lille) trykændring, men vent med målingen, til temperaturen er den samme som før trykændringen; divider herefter den målte rumfangsændring med trykændringen". Som bekendt for enhver, der har pumpet en cykel, kan hurtig kompression af en gas medføre en temperaturstigning. Temperaturstigningens størrelse afhænger af de nærmere omstændigheder, og målingen kan kun give et entydigt resultat, når betingelserne udtrykkeligt er angivet.

De tre variable p , V og T er for et simpelt system ikke uafhængige af hinanden, idet de er forbundet indbyrdes ved stoffets tilstandsligning. De tre koefficienter defineret ovenfor er derfor heller ikke uafhængige, og der findes en relation imellem dem:

$$\alpha_V = p\kappa\alpha_p. \quad (2.14)$$

Når man vælger et udgangspunkt (p_0, T_0) og kun betragter så små ændringer i p og T , at α_V og κ kan regnes for at være konstante, kan rumfanget V skrives:

$$V = V_0(1 + \alpha_V(T - T_0) - \kappa(p - p_0)), \quad (2.15)$$

hvor V_0 er rumfanget i udgangspunktet. Ligningen kaldes for en *lineariseret* tilstandsligning for systemet.

Opgave 2.5 Brug appendix A til at bevise ligning (2.14)

2.5.3 hvilke uafhængige variable er der ?

For et simpelt system bevirker eksistensen af en tilstandsligning, at man blandt de tre tilstandsvariable p , V og T kun kan udpege to som indbyrdes uafhængige. Når man har valgt værdier for disse to variable, fastlægger tilstandsligningen værdien af den tredje. Der skal altså kun to variable til at fastlægge systemets tilstand. Vi skal inden længe se, at der findes *tilstandsfunktioner*, d. v. s. variable, som udelukkende afhænger af systemets tilstand; det gælder f. eks. energien, U . Hvis man af en eller anden grund skulle ønske benytte U som en parameter til at karakterisere systemets tilstand eller til beskrivelse af en proces, som man lader systemet gennemløbe, så træder U ind som en af de uafhængige tilstandsvariable, og man har derefter kun én af de tre "gamle" variable til fri disposition. Vælger man T , så er p og V fastlagt. (Det er ikke sikkert, at man kan regne dem ud, men naturen ved, hvilke værdier de skal have!).

Et homogent stof kan godt indgå i et system med flere end to variable. Systemer under indflydelse af ydre felter, som tyngdefeltet eller elektriske og magnetiske felter, har disse felter (eller størrelser afledt af dem) som variable. I kernien behandles blandinger af forskellige stoffer ("komponenter"), og her optræder komponenternes blandingsforhold som variable. I lyset heraf er det bedre at reservere betegnelsen "et simpelt system" for et system med netop to uafhængige variable.

Vi skal senere beskæftige os med systemer, hvor et stof er til stede i to tilstandsformer ("faser") samtidigt. Vi kan f. eks. betragte en væske i ligevægt med sin mættede damp. Her viser erfaringen, at trykket på entydig måde afhænger af temperaturen eller, som nogle ville foretrække at sige det, kogepunktet er en funktion af trykket. Man kan med andre ord ikke benytte både p og T som uafhængige variable: hvis vi vælger en bestemt temperatur, så bestemmer naturen, hvor stort trykket bliver. Rumfanget V kan variere frit mellem en nedre værdi V_l , hvor hele systemet er på væskeform ($l = \text{liquid}$), og en øvre værdi V_g , hvor hele væsken er fordampet ($g = \text{gas}$).

2.6 Termodynamikkens 1. hovedsætning

Termodynamikkens 1. hovedsætning udtrykker bevarelsen af alle former for energi. Den kaldes derfor ofte for energisætningen. Det særlige ved den er, at den inddrager varmen som en form for energi og erklærer, at varme, der tilføres et system, betyder en tilvækst i systemets energi.

Fra den mekaniske fysik kender vi begrebet energibevarelse i forbindelse med en speciel type kræfter, de konservative kræfter. Vi kan forøge et legemes potentielle energi ved at lade konservative kræfter udføre et arbejde på det. Energiforøgelsen ΔE er lig med det udførte arbejde W_{kons} :

$$\Delta E = W_{kons}. \quad (2.16)$$

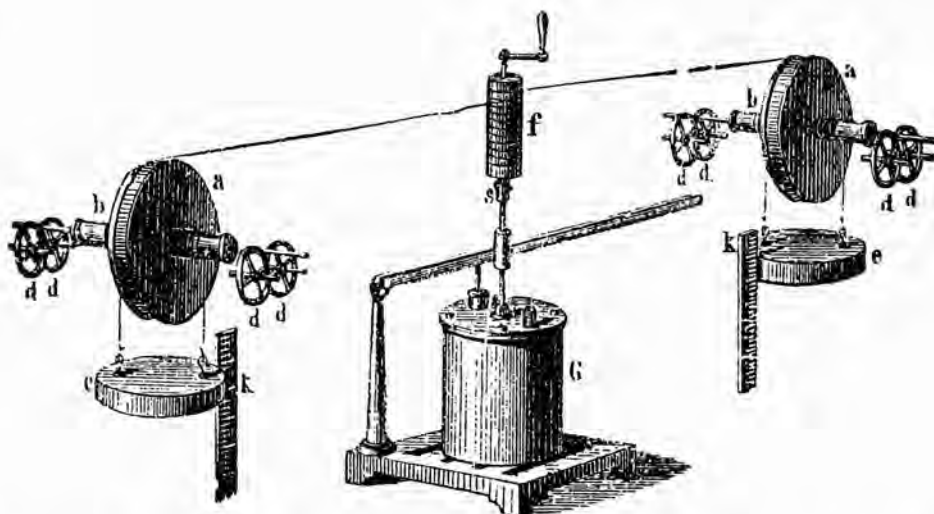
(Processen er tænkt gennemført således, at legemet er i hvile både før og efter arbejdets udførelse).

Det typiske eksempel på en sådan proces er at løfte et lod i tyngdefeltet. I termodynamisk sammenhæng kunne det være mere relevant at tænke på en fjeder, der spændes. Fjederen bliver, hvor den er, og hvis vi betragter den som et afgrænset termodynamisk system, så er forøgelsen af potentiel energi en forøgelse af systemets indre energi.

Det arbejde, som udføres af ikke-konservative kræfter, f. eks. gnidningskræfter, interesserer man sig sjældent for i mekanisk fysik. Man bruger vendingen: "gnidningskræfternes arbejde bliver til varme", og dermed skal man nærmest forstå, at dette arbejde er spildt.

I termodynamikken ser man anderledes på den sag. Når det siges, at gnidningskræfternes arbejde er blevet til varme, er det i virkeligheden et udtryk for, at man har registreret en *temperaturstigning* i systemet. I termodynamikken vil man sige, at systemets *indre energi* er blevet forøget med et beløb, som er lig med det udførte arbejde.

Den tanke, at der kunne bestå en relation mellem udført arbejde og den fremkomne varmeevirkning, var for 150 år siden fuldstændig fremmed for de fleste. Varme blev betragtet som en separat fysisk størrelse, måske et særligt stof. Denne opfattelse måtte opgives efter en række eksperimenter i årene omkring 1840. De mest omfattende og nøjagtigste undersøgelser blev udført af James Prescott Joule (1818-1889) i Salford i England. I 1845 kunne Joule opsummere sine resultater i en kort artikel med titlen: "On the existence of an equivalent relation between heat and the ordinary forms of mechani-



Figur 2.8: Joule's måling af vands indre energi ved atmosfæretryk som funktion af temperaturen

cal power"¹. Vi skal diskutere nogle af Joule's målinger med henblik på at formulere første hovedsætning.

På Joule's tid blev overførte varmemængder målt i kalorimeterforsøg. Et kalorimeter er en varmeisoleret beholder. I kraft af isoleringen har man god kontrol med tilført eller afgiven varme. Vand var den foretrukne kalorimentervæske, og en overført varmemængde blev så udtrykt ved den mængde vand, som den kunne opvarme 1 grad (på den benyttede temperaturskala).

Joule's eksperimenter kan kort beskrives som forskellige måder at varme vand på. Interessant nok drejede de første forsøg sig om elektrisk opvarmning ("Joule'sk varme"), enten med et ydre batteri som strømkilde eller også med en dynamo direkte i kalorimeteret, drevet mekanisk udefra.

Fig. 2.8 viser Joule's opstilling til at måle gnidningsvarme. I den simpleste version af hans gnidningsforsøg er der i kalorimeteret midt på billedet monteret et skovlhjul, der drejes om en lodret aksel ved trækket fra de viste lodder. Kalorimeterbeholderen er fyldt med vand, og dettes gnidningsmodstand mod skovlhjulet bevirker, at lodderne sænker sig med nogenlunde jævn hastighed. Som resultat af sådanne forsøg fastslog Joule, at et pund vand

¹The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, vol. 27, 205-207 (1845)

kunne opvarmes 1 grad Fahrenheit, når kalorimeteret fik tilført det arbejde, som tyngdekraften ville levere ved at sænke en masse på 817 pund 1 fod.

Lad os betragte vandet i kalorimeteret som et termodynamisk system. I tidligere tiders sprogbrug ville man sige, at der p. gr. a. gnidningsmodstanden frembringes en vis varmemængde, som opvarmer vandet. I moderne termodynamisk sprog taler man imidlertid kun om varme som noget, der overføres *fra* et legeme (system) *til* et andet. I det diskuterede forsøg iagttaget man som følge af gnidningskræfternes arbejde en ændring i vandets *tilstand*, der giver sig udtryk i, at temperaturen stiger fra T til $T + \Delta T$.

Den samme tilstandsændring kan frembringes ved direkte tilførsel af en varmemængde, f. eks. ved at nedsænke en metalklods af passende høj temperatur i vandet og afvente, at temperaturen stiger fra T til $T + \Delta T$. Her overføres der en varmemængde *fra* metalklods *til* vandet.

I begge ovennævnte tilfælde har vandet fået tilført energi: dets indre energi U er blevet forøget med et beløb, der svarer til det udførte arbejde eller den tilførte varmemængde. Temperaturstigningen hænger nøje sammen med ændringen i U . 1. hovedsætning generaliserer disse iagttagelser til et alment princip.

1. hovedsætning: *For ethvert system eksisterer der en tilstandsfunktion, hvis ændring i en termodynamisk proces er lig med summen af tilført arbejde og tilført varmemængde.*

Den nævnte tilstandsfunktion er åbenbart den, vi allerede kender under betegnelsen den indre energi U .

Når man vil bruge sætningen, skal man gøre følgende: Vælg et system. Læg en lukket grænseflade omkring systemet. Når der foretages en proces, hold så øje med, hvor stort et arbejde W , og hvor stor en varmemængde Q , der føres ind til systemet gennem grænsefladen. Efter processen er systemets indre energi ændret med ΔU , som kan findes af ligningen:

$$\Delta U = Q + W. \quad (2.17)$$

Ved anvendelse af denne ligning skal Q og W regnes med fortegn således, at varme, der føres *til* systemet, eller arbejde, der udføres *på* systemet, regnes for positive, mens varmemængden skal regnes for negativ, hvis systemet afgiver varme til omgivelserne, og arbejde, som systemet udfører *på* omgivelserne, ligeledes regnes for negativt. Varmeoverførsel vil typisk foregå

ved, at systemet ved grænsefladen bringes i berøring med et legeme (eller "reservoir"), hvis temperatur er enten højere eller lavere end systemets temperatur. Mekanisk arbejde kan enten udføres ved at flytte grænsefladen under påvirkning af en kraft eller ved at stikke en stang eller lignende igennem fladen og bevæge dele af systemet, igen under påvirkning af en kraft. Der kan også indgå arbejde udført af elektriske, magnetiske eller andre kræfter.

Læg mærke til, hvor generelt et udsagn 1. hovedsætning er. "Et system" kan være hvadsomhelst. Arbejdet kan udføres af en vilkårlig kraft, konservativ eller ikke-konservativ, som det nu passer i situationen.

1. hovedsætning er ensbetydende med, at en evighedsmaskine af 1. art er umulig. Ved en evighedsmaskine (et *perpetuum mobile*) af 1. art forstås en periodisk virkende maskine, som i hver arbejdsperiode kan levere arbejde til sine omgivelser uden at modtage en med arbejdet ækvivalent varmemængde. At maskinen virker periodisk, vil sige, at den efter hver periode vender tilbage til sin udgangstilstand. 1. hovedsætning kan med andre ord også formuleres således:

1. hovedsætning: *Et perpetuum mobile af 1. art er umuligt.*

Opgave 2.6 Bevis, at de to formuleringer er ækvivalente.

Energisætningen anvendt



J. P. Joute,

3 Energisætningen anvendt

Termodynamikkens 1. hovedsætning (energisætningen) handler om *ændringer* af et vilkårligt systems indre energi U . Hvis systemet kan bringes fra en tilstand 1 med energien U_1 til tilstanden 2 med energien U_2 ved tilførsel af varmemængden Q og arbejdet W , så er

$$U_2 - U_1 = Q + W. \quad (3.1)$$

U er alene en funktion af systemets *tilstand*. Hvis man kan bringe systemet fra tilstand 1 til tilstand 2 ved to forskellige metoder ("veje") a og b, sådan at f. eks. arbejderne ad de to veje, henholdsvis W_a og W_b , er forskellige, så vil også de tilførte varmemængder Q_a og Q_b være forskellige. 1. hovedsætning kræver nemlig, at energitilvæksterne ad de to veje er ens, altså at $Q_a + W_a = Q_b + W_b$.

Om arbejdets fortegn bemærkes, at mange lærebøger regner *afgivet* arbejde for positivt, hvorfor der så må optræde et minustegn foran arbejdsleddet i 1. hovedsætning. Denne skik stammer fra, at termodynamikken har sin rod i overvejelser over maskiner, der producerer mekanisk arbejde og til gengæld får tilført varmeenergi. I sådanne betragtninger må leveret eller afgivet arbejde netop betragtes som noget positivt. Den her benyttede fortegnsvedtægt understreger, at 1. hovedsætning er en udvidelse af mekanikkens energisætning, og fremhæver dens udsagn om, at tilført varme og tilført arbejde er ækvivalente i energimæssig henseende.

Vi skal nu i en række eksempler og opgaver beregne energiændringer ved nogle simple termodynamiske processer.

3.1 Arbejdet ved en rumfangsændring

Mange processer vil være ledsaget af ændringer i systemets rumfang. Vi kan som et simpelt eksempel tænke på en gas ved trykket p indesluttet i en cylinder med et stempel, der bevæger sig uden gnidning, figur 3.1

Lad stemplet have arealet A . Gassen vil så påvirke stemplet med kraften pA . Ved en differentiell forskydning af stemplet på dz vil gassen udføre arbejdet $pA dz = p dV$, hvor dV er den resulterende differentielle ændring af gassens rumfang. Stemplet påvirker gassen med en modsat rettet kraft af samme størrelse og *tilfører* altså gassen arbejdet $-p dV$. Hvis selve gassen er



Figur 3.1: En gas i to forskellige tilstande

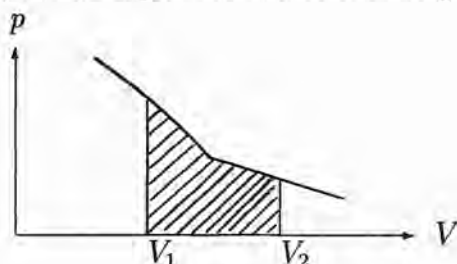
vores betragtede termodynamiske system, som går fra en tilstand 1 til en tilstand 2, vil den få tilført arbejdet

$$W = - \int_1^2 p dV. \quad (3.2)$$

Ved at foretage en integration tager man højde for, at trykket kan ændre sig, mens processen forløber.

For et legeme af vilkårlig form underkastet trykket p kan man først betragte et lille overfladeelement dA . Den ydre kraft på dette vil være rettet indefter og have størrelsen $p dA$. Hvis overfladeelementet forskydes udad med stykket dz vinkelret på overfladen, tilføres der legemet arbejdet $dW = -p dA dz$. $dA dz$, integreret over hele legemets overflade, giver den totale (differentielle) rumfangsændring dV . Da trykket p er det samme overalt, ser man at der tilføres et arbejde på $-p dV$. I det almindelige tilfælde kan man altså også beregne arbejdet ved hjælp af ligning (3.2).

Opgave 3.1 En gas er indesluttet i en cylinder med et stempel. Gassens tryk p reduceres i skridt ved, at den får lov til trinvis at skubbe stemplet ud. For trykkene 15, 12, 9, 6, 4 og 2 bar måles rumfangene 30, 35, 43, 57,



Figur 3.2: Arbejdet ved en rumfangsændring

78 og 126 cm³. (1 bar = 10⁵ N/m²). a) Afbild de sammenhørende talsæt i et $p - V$ diagram og giv på grundlag af figuren et skøn over det arbejde, som gassen har udført under den samlede ekspansion. b) Prøv at finde en analytisk sammenhæng mellem p og V , f. eks. ved en dobbeltlogaritmisk afbildning, og benyt den fundne relation til at beregne det udførte arbejde.

Resultatet af b) er ikke særligt oplysende om gassen, førend forsøgsbetingelserne (f. eks. en eventuel temperaturvariation) bliver angivet. Læg mærke til, at arbejdet alligevel kunne beregnes.

3.2 Opvarmning. Varmekapacitet

Lad opvarmning af et givet legeme (eller system) fra temperaturen T til $T + \Delta T$ kræve tilførsel af varmemængden ΔQ . Ved legemets *varmekapacitet* ved temperaturen T forstås da forholdet mellem varmemængden ΔQ og temperaturændringen ΔT . (ΔT forudsættes valgt så lille, at forholdet $\Delta Q/\Delta T$ ikke afhænger af ΔT). Den *specifikke varmekapacitet* c defineres som varmekapaciteten divideret med legemets masse. Den *molare varmekapacitet* C er varmekapacitet divideret med stofmængde ("stofmængde" er den fysiske størrelse, som måler antallet af mol).

Alt efter legemets art kan opvarmningen være ledsaget af andre energioverførsler end varme, f. eks. mekanisk arbejde. Afhængigt af den ønskede nøjagtighed og af systemets karakter kan det derfor være nødvendigt at specificere de forsøgsbetingelser, hvorunder varmekapaciteten måles. De vigtigste er varmekapaciteten ved konstant tryk, C_p , og varmekapaciteten ved konstant volumen, C_V .

Opgave 3.2 Opvarmning ved konstant tryk. Under en opvarmning ved konstant tryk vil legemet udføre arbejde på sine omgivelser p. gr. a. termisk udvidelse. Tabel 3.1 angiver stuetemperaturværdier af den isobare varmeudvidelseskoefficient α_V , den specifikke varmekapacitet ved konstant tryk c_p og massetætheden ρ for et fast stof, en væske og en gas. De to førstnævnte stoffer er valgt, fordi de har en særligt stor varmeudvidelseskoefficient. Helium betragtes som en ideal gas, med tilstandsligningen $pV = \nu RT$.

1. Beregn den molare varmefylde C_p for hvert af de tre stoffer. Beregn også forholdet C_p/R .
2. Beregn det arbejde ΔW , som et mol af hvert stof udfører ved atmosfæretryk under en termisk udvidelse svarende til $\Delta T = 1\text{ K}$.

stof	formel	$\alpha_V \cdot 10^5$ [K ⁻¹]	c_p [J/(g K)]	ρ [g/ml]	molmasse [g/mol]
bly	Pb	10	0,128	11,3	207,2
ethylether	(C ₂ H ₅) ₂ O	163	2,34	0,714	74,1
helium	He	tilstandslign.	5,20	tilstl.	4,00

Tabel 3.1: Varmeudvidelse og varmekapacitet for et fast, et flydende og et luftformigt stof.

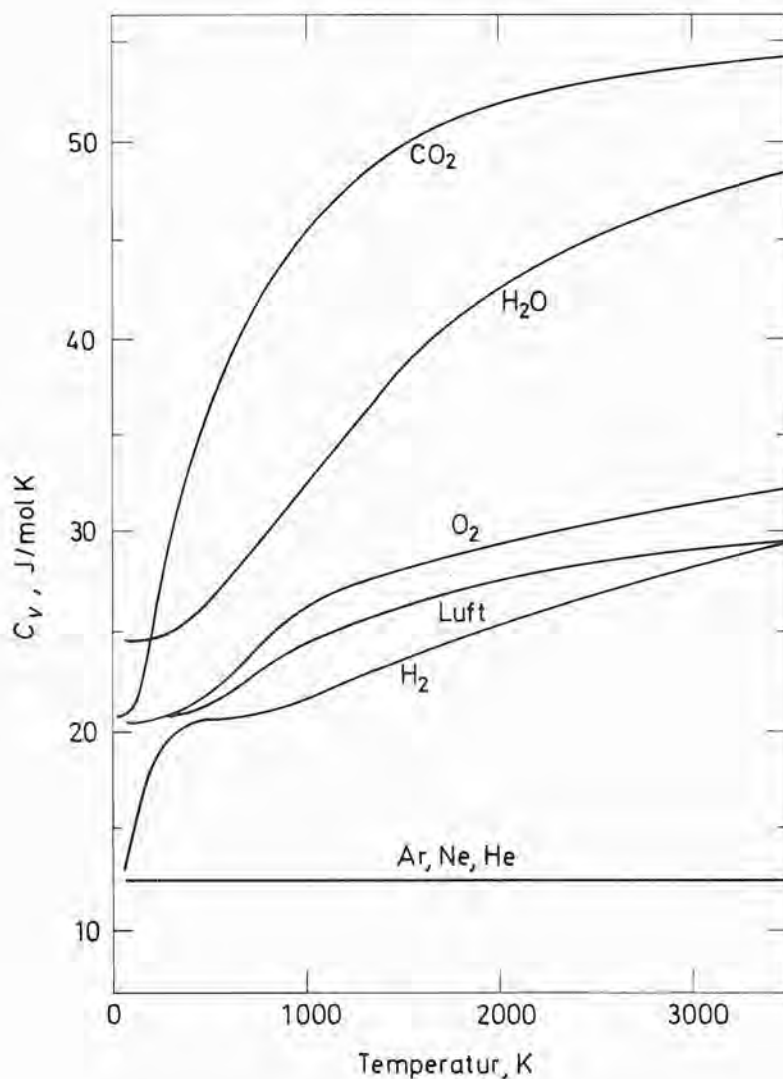
3. Beregn tilvæksten i indre energi ved en opvarmning på 1K. I hvilke tilfælde kan man se bort fra arbejdsbidraget, selv hvis der regnes med en nøjagtighed på en promille ?

Figur 3.3 viser C_V for en række gasser over et bredt temperaturområde. Bemærk, at alle kurverne har en vandret tangent ved en af værdierne $\frac{3}{2}R$, $\frac{5}{2}R$ eller $\frac{6}{2}R = 3R$. Figuren vil blive kommenteret flere gange i det følgende.

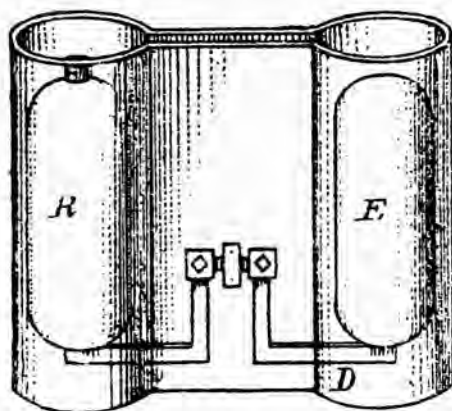
3.3 U for ideal gas. Joule's forsøg

Joule's forsøg sigter på at undersøge volumenafhængigheden af en luftarts indre energi. Gennem tilstandsligningen er en given gasmængdes tilstand fuldstændigt bestemt, når to af de tre variable p , V og T er kendt. U kan således opfattes som en funktion af f. eks. V og T : $U = U(T, V)$.

Joule (1845) brugte to luftbeholdere R og E i et kalorimeter (fig. 3.4). Han komprimerede den undersøgte gas til 22 atmosfærer i R og lod den derefter ekspandere ind i den evakuerede beholder E, så dens volumen blev fordoblet. Under ekspansionen kan der ikke virke nogen kraft ved grænsefladen mellem gas og vakuum. Det tilførte arbejde W er derfor nul. Joule fulgte kalorimetervandets temperaturvariationer ved hjælp af et kviksølvtermometer med en opløsningsevne på 2 mK for at se, om processen var ledsaget af en optagelse eller afgivelse af varme. Med denne temperaturfølsomhed blev resultatet, at den tilførte varmemængde Q er nul.



Figur 3.3: Varmekapacitet ved konstant rumfang for forskellige gasser. Værdierne er ekstrapoleret til trykket 0, hvor hver af gasserne er nærmest ved at opføre sig som en ideal gas. Temperaturafhængigheden demonstrerer en grundlæggende forskel mellem enatomige og fleratomige gasser



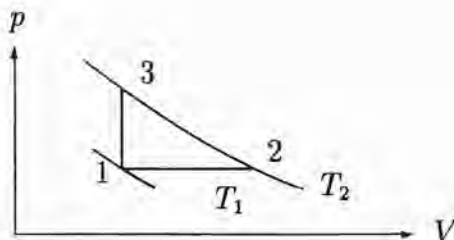
Figur 3.4: Joule's forsøg på at se en rumfangsafhængighed i U

Joule kunne med andre ord ikke konstatere nogen ændring i U . Den indre energi af en ideal gas afhænger kun af temperaturen: $U = U(T)$.

Joule gentog senere sammen med W. Thomson dette forsøg i en udformning, der gav langt større følsomhed (Joule-Thomson ekspansion, afsnit 3.9 og 6.6). De fandt, at reelle gassers indre energi har en forholdsvis svag, men ikke simpel, rumfangsafhængighed. Joule's første resultat, $U = U(T)$, kan vises (Opgave 5.1) at følge eksakt af tilstandsligningen for en ideal gas. Det gælder således for enhver gas med lige så god tilnærmelse, som denne adlyder den ideale gasligning.

I den kinetiske molekylteori viser man, at energien af en ideal gas er lig med den samlede kinetiske energi i molekyllernes (uordnede) bevægelse, som kun afhænger af temperaturen. Joule's forsøg viser således, at molekyllernes kinetiske energi er uafhængig af, hvor meget plads de har at bevæge sig på.

Under Joule's forsøg gennemløber gassen en proces, hvor den ikke på noget tidspunkt er i ligevægt. Processen kan derfor ikke afbildes som et kontinuert forløb i f. eks. et $p - V$ diagram. Kun processens endepunkter repræsenterer ligevægtstilstande. Joule's forsøg kan kun forløbe i den ene retning. Man kan godt bringe gassen tilbage til begyndelsestilstanden, men ikke ad den samme vej: processen er irreversibel.

Figur 3.5: Kredsproces til beregning af $C_p - C_V$

3.4 $C_p - C_V$ for en ideal gas

Vi vil nu stille os den opgave at beregne forskellen mellem varmekapaciteten ved konstant tryk, C_p , og varmekapaciteten ved konstant rumfang, C_V , for en ideal gas. Grundlaget er termodynamikkens 1. hovedsætning og resultatet af Joule's forsøg.

Beregningen kan tjene som eksempel på *kredsprocesmetoden*. Figur 3.5 viser i et $p - V$ diagram en kredsproces mellem temperaturerne T_1 og T_2 . Da U er en tilstandsfunktion, er den samlede tilvækst i U ved at gennemgå kredsprocessen $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ lig med 0:

$$\Delta U_{12} + \Delta U_{23} + \Delta U_{31} = 0 \quad (3.3)$$

Kredsprocessen forløber først ad en isobar ($1 \rightarrow 2$), dernæst ad en isoterm ($2 \rightarrow 3$), og til slut ad en isochor ($3 \rightarrow 1$). (isobar = konstant tryk; isoterm = konstant temperatur; isochor = konstant rumfang). Vi beregner nu de enkelte led.

For den isobare proces har vi $\Delta U_{12} = C_p(T_2 - T_1) - p(V_2 - V_1)$. Da gassen er forudsat ideal, er $(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1)/p$, og ΔU_{12} bliver så $(C_p - R)(T_2 - T_1)$.

For den isoterme proces bruger vi resultatet af Joule's forsøg: $\Delta U_{23} = 0$.

I den isochore proces er arbejdet 0 (da $\Delta V = 0$). Ved afkølingen tilføres varmemængden $-C_V(T_2 - T_1)$, og denne størrelse er netop tilvæksten i indre energi, ΔU_{31} .

Ved indsættelse i ligning 3.3 finder vi for den ideale gas:

$$C_p - C_V = R \quad (3.4)$$

3.5 Adiabat for en ideal gas

Når U for en ideal gas kun afhænger af temperaturen T , så må en ændring af U , ved tilførsel af arbejde og/eller varme, være ledsaget af en ændring i T . Vi skal nu specielt se på en *adiabatisk* proces, d. v. s. en proces, der foregår uden varmeudveksling med omgivelserne. Da ingen varmeisolering er fuldkommen, må en adiabatisk proces realiseres ved at foretages så hurtigt, at varmeudvekslingen bliver forsvindende. Ved hjælp af 1. hovedsætning skal vi finde ligningen for en adiabat, den kurve i $p - V$ diagrammet, som beskriver en adiabatisk proces. Vi benytter lejligheden til at illustrere *differentialligningsmetoden*.

Lad os først gøre en kvalitativ overvejelse. Ved en isotherm proces med en ideal gas er den indre energi konstant. Da der udføres arbejde i processen, jvnfr. figur 3.2, må der også udveksles varme. I en adiabatisk proces holdes gassen varmeisoleret, og den kan derfor ikke følge en isotherm, når rumfanget ændres. Vi skal se, at adiabaten gennem et givet punkt i $p - V$ diagrammet altid er stejlere end isothermen gennem det samme punkt.

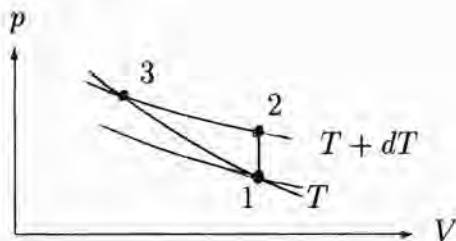
Spørgsmål: Kan du finde et kvalitativt argument for denne påstand ?

For at finde adiabatens differentialligning må vi se på konsekvenserne af differentielle ændringer af de tilstandsvariable. Lad os vælge T og V . Vi kan give dem vilkårlige (differentielle) tilvækster dT og dV . Den varmemængde og det arbejde, som herved kræves tilført, kaldes henholdsvis $d'Q$ og $d'W$. Ifølge 1. hovedsætning må der gælde:

$$dU = d'Q + d'W \quad (3.5)$$

Dette er 1. hovedsætning på differential form. Da der er tale om en rumfangsændring dV ved trykket p , har vi, at $d'W = -p dV$. I en adiabatisk proces er $d'Q = 0$. En adiabat er følgelig karakteriseret ved, at $dU = -p dV$. Vi benytter nu, at gassen betragtes som ideal. På figur 3.6 er vist to nærtliggende isotermer svarende til temperaturerne T og $T + dT$. Ved enhver proces, der fører fra et vilkårligt punkt på isothermen T til et vilkårligt punkt på isothermen $T + dT$, ændres gassens indre energi med et bestemt beløb $dU_{i.g.}$ (i.g. betyder "ideal gas"). Vi vælger processen $1 \rightarrow 2$, der foregår ved konstant volumen, og ser, at

$$dU_{i.g.} = C_V dT \quad (3.6)$$

Figur 3.6: En differentiell adiabatisk proces $1 \rightarrow 3$

For adiabatan gælder da, at

$$C_V dT = -p dV \quad (3.7)$$

Ved division med $RT = pV$ fås nu en differentiaalligning for sammenhængen mellem V og T :

$$\frac{C_V dT}{RT} + \frac{dV}{V} = 0. \quad (3.8)$$

Integration giver:

$$C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} = 0 \quad (3.9)$$

hvor (T_0, V_0) er at betragte som en udgangstilstand og træder i stedet for den matematiske integrationskonstant. Heri indsættes $T = pV/R$ og $R = C_p - C_V$, så man får:

$$\frac{C_p}{C_V} \ln \frac{V}{V_0} + \ln \frac{p}{p_0} = 0. \quad (3.10)$$

For forholdet C_p/C_V indføres betegnelsen γ , og adiabatens ligning bliver:

$$pV^\gamma = p_0 V_0^\gamma. \quad (3.11)$$

Integrationskonstanten er nu udtrykt ved koordinaterne til et vilkårligt fast punkt på adiabatan. Ligningen kaldes undertiden *Poisson's ligning* (1823).

En kritisk læser vil med god ret kunne hævde, at ovenstående argument er en forklædt version af kredsprocesmetoden. Ligning (3.7) ovenfor er i virkeligheden ligning (3.3) anvendt på den differentielle kredsproces $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ i figur 3.6. Efterhånden som teorien udvikles, vil man se, at differentiaalligningsmetoden er hurtig og slagkraftig til at formulere og løse

problemerne matematisk, mens betragtning af kredsprocesser er bedre egnet til at give indsigt i og overblik over de fysiske forhold.

Opgave 3.5 Vis ved hjælp af tilstandsligningen for en ideal gas, at ligning (3.11) kan omformes til:

$$TV^{\gamma-1} = T_0V_0^{\gamma-1} \quad \text{og til} \quad T^\gamma p^{1-\gamma} = T_0^\gamma p_0^{1-\gamma}. \quad (3.12)$$

3.6 Anvendelser af adiabatligningen

3.6.1 γ målt ved Clement og Desorme's metode

Clement og Desorme var de første til at gennemføre en direkte måling af forholdet $\gamma = C_p/C_V$ (1819). Som en anvendelse af ligningen for en adiabat skal vi nu gennemgå deres metode.

Den undersøgte gas (der antages at være ideal) indesluttet i en stor beholder med rumfanget V_1 . Den har samme temperatur som omgivelserne, men dens tryk p_1 er lidt højere end den omgivende atmosfæres tryk p . Beholderen er forsynet med et manometer, der kan vise trykforskellen $p_1 - p$, og med en ventil, der kan åbnes til atmosfæren.

Når ventilen åbnes, vil der strømme gas ud af beholderen, indtil trykket er p . Det antages, at denne proces forløber hurtigt nok til, at der ikke sker varmeudveksling med omgivelserne. Det er med andre ord en adiabatisk proces, hvor temperaturen følgelig må aftage. Ventilen lukkes herefter, og man afventer, at gassen igen antager omgivelsernes temperatur. Herved stiger gassens tryk fra p til p_2 . Vi skal nu vise, at γ kan beregnes ud fra de to målte trykforskelle.

I forsøget er alene målt en *intensiv* størrelse, trykket. For at lette beregningen kan vi derfor tænke os processen foretaget med et mol af gassen, indesluttet i en cylinder med stempel. De intensive parametre, som vi beregner for dette lukkede system, gælder også for det skitserede forsøg, hvor en del af gassen blot kastes bort. Udgangsrumfanget kaldes V_1 og slutrumfanget (hvor trykket først er p , senere p_2) for V_2 .

Den første proces er adiabatisk, så man har:

$$p_1 V_1^\gamma = p V_2^\gamma. \quad (3.13)$$

Efter den anden proces har gassen samme temperatur som ved begyndelsen, og tilstandsligningen giver da:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2. \quad (3.14)$$

Ved hjælp af denne ligning finder man forholdet $V_2/V_1 = p_1/p_2$, og ved at indsætte dette i adiabatens ligning får man:

$$\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^\gamma = \frac{p_1}{p_2}, \quad (3.15)$$

hvoraf γ kan findes:

$$\gamma = \frac{\ln(p_1/p)}{\ln(p_1/p_2)}. \quad (3.16)$$

Hvis trykforskellene er små i forhold til p , kan vi benytte at $\ln(1+x) \approx x$ for $x \ll 1$, hvorved vi endeligt får:

$$\gamma \approx \frac{p_1 - p}{p_1 - p_2}. \quad (3.17)$$

Clement og Desorme's metode er ikke anvendelig til nøjagtige målinger. Det er umuligt helt at undgå varmeudveksling ved beholderens væg under udstrømningen. Varmeudvekslingen kan reduceres relativt ved at benytte en stor, kugleformet beholder, men man får så bl. a. den vanskelighed at skulle råde over en stor mængde af den måske kostbare gas, som man vil undersøge.

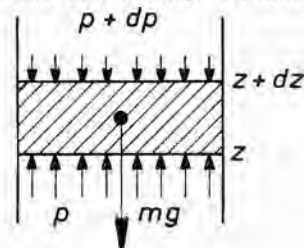
Opgave 3.6 Indtegn den tænkte proces i et $p - V$ diagram. Taleksempe: $p_1 - p = 210$ mm vandtryk; $p_2 - p = 60$ mm vandtryk; $p =$ normalt atmosfæretryk. Beregn γ , både efter den eksakte og efter den tilnærmede formel.

3.6.2 Temperaturvariationen i troposfæren

Gasser er i almindelighed dårlige varmeledere. Rumfangsændringer, der foregår hurtigt eller uden kontakt med gode ledere, vil derfor være næsten adiabatisk. Et eksempel er rumfangsændringerne ved lydudbredelse. Når disse antages at være adiabatisk, kan man med god nøjagtighed beregne lydhastigheden i gasser (Laplace 1816). Newton beregnede lydhastigheden ud fra en antagelse om isoterme processer og fandt en for lav værdi. Vi skal se mere indgående på et andet vigtigt eksempel:

ligevægten i den laveste del (til ca. 10 km højde) af Jordens atmosfære, troposfæren.

Vi betragter et lag luft af den lodrette tykkelse dz og arealet A . Trykket er



en funktion af højden z : $p = p(z)$.

Hydrostatisk ligevægt kræver, at

$$\rho(z) A dz g = (p(z) - p(z + dz)) A,$$

hvor $\rho(z)$ betyder luftens massetæthed og g tyngdeaccelerationen. Ligningen udtrykker, at tyngdekraften på den betragtede luftmasse balanceres af forskellen mellem trykpåvirkningerne nedefra og oppefra. Ligningen kan omformes til en differentiaalligning for trykket:

$$\frac{dp}{dz} = -\rho(z)g.$$

Når luften betragtes som en ideal gas, kan ρ udtrykkes ved temperaturen og trykket som $\rho = p m / (kT)$, og man får:

$$\frac{dp}{dz} = -p \frac{mg}{kT}. \quad (3.18)$$

m betyder massen af et molekyle, og k er Boltzmanns konstant. Denne differentiaalligning indeholder to funktioner af højden, $p(z)$ og $T(z)$, og der er derfor ikke mening i at tænke på at løse den, førend der er specificeret yderligere en betingelse. Lad os betragte en afgrænset luftmasse, der stiger til vejrs (måske som følge af en lokal opvarmning), og antage, at den herved udvider sig og afkøles adiabatisk. Hvis temperaturvariationen med højden i de omgivende luftmasser netop svarer til adiabatisk afkøling, eller er svagere, virker der ingen opdrift på den opstigende luftmasse, så gnidningskræfter kan standse bevægelsen: systemet er stabilt. En temperaturvariation med højden, som er kraftigere, vil derimod forårsage ustabilitet.

Den adiabatiske betingelse medfører, at der er en relation mellem T og p . Vi skriver den anden af ligningerne (3.12) på formen

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)^\gamma = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\gamma-1}.$$

Ved differentiation efter z af hver side for sig fås:

$$\gamma \left(\frac{T}{T_0}\right)^\gamma \frac{1}{T} \frac{dT}{dz} = (\gamma - 1) \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\gamma-1} \frac{1}{p} \frac{dp}{dz}.$$

eller

$$\gamma \frac{1}{T} \frac{dT}{dz} = (\gamma - 1) \frac{1}{p} \frac{dp}{dz}.$$

Ved indsættelse i (3.18) fås endelig

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{mg}{k}. \quad (3.19)$$

Med benyttelse af $\gamma = 1,4$ og den gennemsnitlige molmasse 29 g/mol for luft giver denne model en temperaturgradient på ca. $-10^\circ\text{C}/\text{km}$.

Den målte temperaturgradient i troposfæren er gennemsnitligt $-6^\circ\text{C}/\text{km}$. Der mangler altså noget i modellen (medmindre den er helt forkert). Atmosfærisk luft indeholder varierende mængder af vanddamp. Ved afkøling kan luften blive mættet med damp. Dampen kondenseres da og afgiver fordampningsvarme. Adiabatisk ekspansion af fugtig luft fører derfor til et svagere temperaturfald end adiabatisk ekspansion af tør luft.

Ved troposfærens øvre grænse, tropopausen, er temperaturgradienten nul, og i lidt større højder bliver den svagt positiv. Ifølge ovenstående ræsonnement er dette lag overstabilit og bremser opadgående luftstrømme.

3.7 Varmekapacitet af gasser og faste stoffer

Et stofs varmekapacitet er en egenskab, der kan afsløre helt fundamentale forhold. Succes eller fiasko af teorier for stoffernes varmekapacitet har været af historisk betydning for fysikkens udvikling siden begyndelsen af 1800-tallet. I dette afsnit skal vi fortsætte de modelbetragtninger af en gas, som vi indledte i kapitel 2, og som går under betegnelsen *kinetisk molekylteori*.

Det bemærkes indledningsvis, at for gasser, som er ideale eller næsten ideale, er det ikke nødvendigt at måle varmekapaciteten direkte. Da varmekapacitetsforskellen $C_p - C_v \approx R$ er kendt, er det principielt tilstrækkeligt at måle varmekapacitetsforholdet γ .

3.7.1 ideal, enatomig gas

I den model, som vi opstillede i afsnit 2.2 for en enatomig gas, er gassens totale energi rent kinetisk. Vi indførte betegnelsen $\bar{\epsilon}$ for middelværdien af det enkelte molekyles kinetiske energi, og gassens totale energi kan da skrives:

$$U = \nu N_A \bar{\epsilon}.$$

Det har en vis mening at opfatte U som en absolut størrelse, når vi som energinulpunkt har valgt værdien af U i den hypotetiske tilstand, hvor $\bar{\epsilon} = 0$. Vores foreløbige temperaturdefinition bevirker, at U kan udtrykkes som funktion af T :

$$U = \nu N_A \frac{3}{2} kT. \quad (3.20)$$

Den molare varmekapacitet bliver da:

$$C_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R. \quad (3.21)$$

Heraf ser vi straks, at

$$C_p = \frac{5}{2} R, \quad (3.22)$$

og at

$$\gamma = \frac{5}{3} \approx 1,667. \quad (3.23)$$

Ædelgasserne, He, Ne, etc., opfylder denne relation over et vidt temperatur-område (fig. 3.3).

For en del toatomige gasser, f. eks. H_2 , N_2 , O_2 og HI, finder man ved stuetemperatur, at de har $\gamma \approx 7/5 = 1,4$. Inden vi prøver at forstå denne værdi, skal vi spekulere lidt mere over den enatomige gas.

3.7.2 ligefordelingsloven

Den translatoriske kinetiske energi af et molekyle kan skrives:

$$\epsilon_{kin} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2).$$

Når alle bevægelsesretninger regnes for lige gode, må hastighedskomponenternes middelværdier være ens:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}.$$

Hastighedskomponenterne er indbyrdes uafhængige, og man kan da finde hastighedskvadratets middelværdi ved

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2}.$$

Da der er tale om middelværdier for alle gassens molekyler, og da molekylerne er ens, fås hele gassens energi U ved at multiplicere dette udtryk med antallet af molekyler (og med $m/2$):

$$U = \nu N_A \frac{3}{2} m \overline{v_x^2}$$

Ved sammenligning med ligning (3.20) ser vi da, at energien af den enatomige gas kan beregnes ved at multiplicere antallet af hastighedskomposanter, νN_A , med $\frac{1}{2}kT$. Denne regel kaldes ligefordelingsloven eller ækvipartitionsprincippet: energien er ligeligt fordelt på alle hastighedskomposanter med beløbet $\frac{1}{2}kT$.

For et molekyle med to atomer, betragtet som et stift legeme, kræves der, foruden massemidtpunktets tre hastighedskomposanter, to vinkelhastigheder (rotation om to forskellige akser vinkelret på molekylets længderetning) til beregning af den kinetiske energi. Molekylerne i en toatomig gas har altså $\frac{5}{3}$ gange så mange hastighedskomposanter som en enatomig gas, og efter ligefordelingsloven ville man så vente, at C_V var $\frac{5}{2}R$. C_p bliver $\frac{7}{2}R$, hvorefter man finder $\gamma = 1,4$. Som nævnt ovenfor er det netop denne værdi, som man i nogle tilfælde finder eksperimentelt.

3.7.3 harmonisk oscillator. Faste stoffer

Et fleratomigt molekyle er ikke et stift legeme. I det toatomige molekyle, f. eks., kan der anslås en vibrationsbevægelse, hvor afstanden mellem atomerne varierer. Svingningerne foregår omkring en ligevægtsafstand og vil i første tilnærmelse være harmoniske. Lige ovenfor har vi altså udeladt et bidrag til energien.

Lad os nu ekstrapolere ligefordelingsloven til den harmoniske oscillator og antage, at middelværdien af den kinetiske energi også i dette tilfælde vil være $\frac{1}{2}kT$:

$$\overline{\epsilon_{kin}} = \frac{1}{2}kT.$$

I en harmonisk oscillator sker der en stadig omsætning mellem kinetisk og potentiel energi, og middelværdien af den potentielle energi er lig med middelværdien af den kinetiske energi:

$$\overline{\epsilon_{pot}} = \overline{\epsilon_{kin}} = \frac{1}{2}kT.$$

Ligefordelingsloven fører altså til, at enhver mulighed for en harmonisk svingning skal bidrage til den samlede energi med kT !

I et fast stof kan det enkelte atom udføre harmoniske svingninger omkring sin ligevægtsposition. Hvert atom har tre retninger at svinge i, og et fast legeme bestående af N atomer kan således opfattes som en samling af $3N$ harmoniske oscillatorer. Den samlede middelenergi skal så være $U = 3NkT$, og varmekapaciteten bliver $3Nk$. Den molare varmekapacitet af et grundstof bliver specielt

$$C_V = 3N_A k = 3R. \quad (3.24)$$

De fleste faste stoffer har ved stuetemperatur en varmekapacitet, der omtrent følger denne regel (Dulong og Petit 1819).

3.7.4 flaskoer: fleratomige gasser og metaller

Ovenstående "teori" for varmekapacitet - som har en solid underbygning i klassisk statistisk fysik - er ikke nogen ubetinget succes. På grundlag af ovenstående oplysninger kan læseren allerede stille spørgsmålet: når nu det gik helt fint med den harmoniske oscillator og de faste stoffers varmekapacitet, hvorfor ser man så ikke et bidrag fra molekylsvingningerne i de nævnte toatomige gasser ? Og hvorfor varierer (se fig. 3.3) C_p , og dermed γ , med temperaturen ?

Maxwell, som grundlagde den kinetiske molekylteori, var allerede klar over disse vanskeligheder. Han viste i en stor artikel i 1859, hvorledes den kinetiske teori kunne forklare næsten alle kendte egenskaber ved gasserne, men skrev i slutningen: "Finally, by establishing a necessary relation between the motions of translation and rotation of all particles not spherical, we proved that a system of such particles could not possibly satisfy the known relation between the two specific heats". Han skal senere have karakteriseret problemet som "the greatest difficulty yet encountered by the molecular theory".

En fuldstændig forståelse af stoffernes varmekapacitet er først opnået gennem kvantefysikken. En harmonisk oscillator kan kun bringes i svingninger ved en mindste energitilførsel på $h\nu$, hvor h er Plancks konstant, og ν oscillatorens egenfrekvens. Hvis temperaturen er så lav, at dette kvantum er væsentligt større end kT , kan oscillatoren slet ikke anslås; dens bevægelse er "nedfrosset". Denne effekt ses tydeligt i figur 3.3. Den kommer også frem

i de faste stoffers varmekapacitet, som ved lav temperatur aftager mod nul, proportionalt med T^3 .

Den klassiske varmekapacitetsteori var ligeledes en stor vanskelighed for metallernes elektronteori, som fremkom omkring år 1900. Ideen i denne er, at den elektriske ledningsevne skyldes frit bevægelige valenselektroner i metallet. Men hvis metallets valenselektroner danner en sådan gas af næsten frie partikler, skulle man vente, at varmekapaciteten lå væsentligt over den størrelse, som Dulong og Petit's regel giver (f. eks. 100 % ekstra for et divalent metal). Et så stort bidrag skulle være let at måle, men ved almindelige temperaturer afviger metallerne ikke væsentligt fra andre faste stoffer, jvnfr. C_p for bly i opgave 3.2. I kapitlet om statistisk fysik skal vi behandle nogle af disse spørgsmål kvantitativt.

3.8 $C_p - C_V$ for et vilkårligt stof

Vi ser på et system bestående af et stof med en vilkårlig tilstandsligning $f(p, V, T) = 0$. Vi regner med, at kun een fase af stoffet er tilstede, og kan da vælge T og V som de bestemmende variable.

Vi forestiller os at give hver af de tilstandsvariable en differentiell ændring under betingelser, som vil blive angivet nærmere i det følgende. Vi vil altså sammenligne to nærtliggende tilstande, som hver især er en ligevægtstilstand. Da differentialerne kan vælges vilkårligt små, behandles ved denne beregningsmåde en proces, der udelukkende forløber gennem ligevægtstilstande, d. v. s. en reversibel proces. Vi søger den (differentielle) varmemængde $d'Q$, som kræves ved en sådan ændring. 1. hovedsætning giver

$$d'Q = dU - d'W = dU + pdV, \quad (3.25)$$

idet vi forudsætter, at der kun udføres arbejde i form af rumfangsændringer under trykket p .

For den indre energi har vi: $U = U(T, V)$. Rent matematisk kan vi derfor skrive:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (3.26)$$

Vi indsætter dette i ligning (3.25):

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right) dV. \quad (3.27)$$

Under en tilstandsændring ved konstant rumfang er $dV = 0$, og vi ser, at

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (3.28)$$

så ovenstående ligning i almindelighed kan skrives

$$d'Q = C_V dT + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right) dV. \quad (3.29)$$

For at finde C_p skal vi vælge en sådan værdi dV_p for dV , at trykket holder sig konstant, selv om temperaturen ændres:

$$dV_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT. \quad (3.30)$$

Ved indsættelse og division med dT får vi så:

$$C_p - C_V = \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (3.31)$$

For at komme videre skal man åbenbart kende:

- den indre energi som funktion af rumfanget ved den pågældende temperatur, og
- den termiske rumudvidelseskoefficient ved det pågældende tryk.

Sidstnævnte kan findes af tilstandsligningen. Førstnævnte kan også bestemmes ud fra tilstandsligningen, men først, når man inddrager *termodynamikkens 2. hovedsætning*.

Opgave 3.8 Kontroller, at ovenstående ligning for $C_p - C_V$ fører til det kendte resultat for en ideal gas.

3.9 Enthalpi

For ethvert system, hvor der kun udføres arbejde af typen $p dV$, fremgår det af de foregående afsnit, at en ændring i den indre energi U , der forårsages af en proces ved konstant rumfang, præcis er lig med den tilførte eller afgivne

varmemængde. Af denne grund kunne man også betegne U som en varmekfunktion ved konstant rumfang. Mange processer forløber ved konstant tryk, og man kunne tilsvarende spørge, om der findes en varmekfunktion ved konstant tryk. Denne funktion H skulle altså have den egenskab, at

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (3.32)$$

For at udvikle det relevante udtryk for C_p vælger vi T og p som de uafhængige variable. Vi har altså $U = U(T, p)$ og $V = V(T, p)$, så at f. eks.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp. \quad (3.33)$$

Med dette variabelsæt giver 1. hovedsætning for den tilførte varmemængde:

$$d'Q = \left(\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right) dT + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right) dp. \quad (3.34)$$

Når p holdes konstant, er det sidste led nul, og vi ser da, at

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (3.35)$$

hvilket også kan skrives

$$C_p = \left(\frac{\partial(U + pV)}{\partial T} \right)_p. \quad (3.36)$$

Heraf kan vi aflæse, at det ikke er U selv, men funktionen

$$H = U + pV, \quad (3.37)$$

der kan spille rollen som varmekfunktion ved konstant tryk. H er åbenbart en tilstandsfunktion, fordi både U , p og V er det. H kaldes almindeligvis *enthalpi*, men man kan også støde på betegnelsen varmekfunktion. Vores resultat kan udtrykkes på den måde, at ved en isobar tilstandsændring er den tilførte varmemængde lig med tilvæksten i enthalpi:

$$(\Delta Q)_p = \Delta H. \quad (3.38)$$

For en isochor proces lyder den tilsvarende ligning:

$$(\Delta Q)_V = \Delta U. \quad (3.39)$$

3.9.1 eksempel: Fordampning

Fordampning af en væske kan foregå ved konstant tryk, nemlig ved trykket af væskens mættede damp. Dette tryk, der hyppigt blot kaldes væskens damptryk, afhænger af temperaturen. Erfaringen viser, at temperaturen (og dermed trykket) kun kan holdes konstant, hvis der tilføres varme under fordampningen.

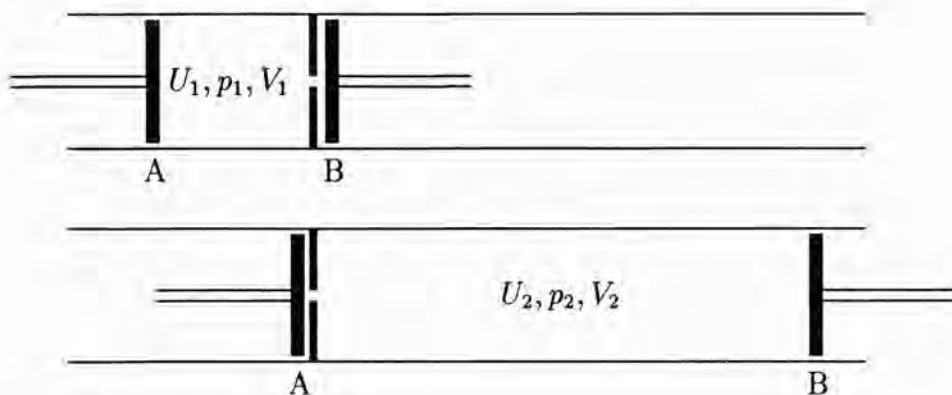
En væskes *molare fordampningsvarme* L defineres ved følgende måleforskrift: en væskemængde ν indesluttet i en isoleret cylinder med forskydeligt stempel. Stemplet påvirkes udefra med et tryk, der netop er lig med væskens damptryk ved den pågældende temperatur. Dets begyndelsesstilling vælges således, at der kun er væske i cylinderen. Der tilføres, f. eks. ved brug af et elektrisk varmelegeme, en sådan varmemængde Q , at væsken fordamper fuldstændigt. Stemplet bevæger sig herunder udefter, så at slutrumfanget netop svarer til rumfanget af den mættede damp. Ved L forstås nu forholdet Q/ν . Ved sammenligning med ligning (3.38) forstår man, at L også kaldes den molare *fordampningsenthalpi*.

Som et særligt simpelt eksempel kan man se på almindelig kogning af vand ved atmosfæretryk. Tænker man sig lagt en grænseflade netop ved overfladen ved kogningens begyndelse, så vil denne flade under kogningen bevæge sig udad (opefter) og være det ideelle gnidningsfrie stempel (der ses bort fra eventuelle blandingsprocesser ved grænsefladen). Når mængden ν er kogt bort, vil der være tilført en varmemængde $Q = L\nu$ (forudsat, at systemet er velisoleret, eller at dets omgivelser har temperaturen 100°C).

3.9.2 eksempel: Joule-Thomson ekspansion

Enthalpifunktionens anvendelse er ikke begrænset til isobare processer. Som eksempel kan vi se på den videreudviklede form af Joule's forsøg, som Joule gennemførte sammen med W. Thomson. I Joule-Thomson forsøget begynder man igen med en gas ved et højt tryk og lader den ekspandere til et lavere tryk, men udvidelsen kommer i stand ved, at gassen skal igennem en passage med stor strømningsmodstand, f. eks. en dyse.

På figur 3.7 er vist en idealiseret måde at udføre forsøget på. Et mol af gassen befinder sig på et vist tidspunkt ved trykket p_1 mellem stemplet A og dysen. Stemplet må bevæges, for at trykket kan forblive konstant, da der hele tiden strømmer gas ud gennem dysen. Stemplet B føres således, at



Figur 3.7: Joule-Thomson ekspansion af en afgrænset gasmængde: øverst før processen, nederst efter processen

trykket efter dysen konstant er lig med p_2 . Hele systemet er varmeisoleret, og varmekapaciteten af de faste komponenter cylinder, dyse og stempel tænkes at være forsvindende sammenlignet med gassens varmekapacitet. Når gassen er passeret, har stemplet A tilført arbejdet $p_1 V_1$ og stemplet B modtaget arbejdet $p_2 V_2$. Ifølge forudsætningerne er disse arbejder de eneste bidrag til gassens indre energi, og 1. hovedsætning giver da:

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2, \quad (3.40)$$

der omskrives til

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2. \quad (3.41)$$

Heraf ses, at processen foregår ved konstant enthalpi:

$$H_2 = H_1. \quad (3.42)$$

For en ideal gas afhænger H kun af T , og derfor vil temperaturen i det tilfælde være uændret under processen. Reale gasser opviser i almindelighed en temperaturændring, når de undergår en ekspansion. Den eksperimentelle fordel ved Joule-Thomson udformningen af ekspansionsforsøget ligger i, at man kontinuerligt kan tilføre og ekspandere gas længe nok til, at varmekapaciteten af den totale passerede gasmængde virkelig dominerer

forsøgsopstillingen, og til at termometrene kan nå komme i termisk ligevægt med gassen.

Den målte temperaturændring karakteriseres ved Joule-Thomson koefficienten μ , som angiver temperaturens trykafhængighed ved konstant entalpi:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H. \quad (3.43)$$

Vi skal senere se, hvordan μ kan beregnes ud fra gassens tilstandsligning.

3.10 Elastisk strækning af en metaltråd

Som et eksempel på en termodynamisk proces med et fast stof skal vi nu se på energisætningerne ved strækning af en elastisk metaltråd.

Vi kan tænke os tråden hænge lodret ned fra et fast ophængningspunkt. Tråden skal være forsynet med et termometer, f. eks. et termoelement loddet fast på midten. I den nederste ende skal man kunne belaste tråden med et lod, hvis ophængning er sådan, at loddet kan slippe tråden pludseligt. Tråden underkastes følgende kredsproces:

Strækning. I begyndelsestilstanden 1 hænger tråden slapt (ubelastet) og har samme temperatur som omgivelserne. Tråden belastes ved et jævnt stigende træk, indtil loddet hænger "frit", så at loddets træk f i tråden i denne tilstand 2 er lig med tyngdens træk i loddet. Trådens længde er nu blevet forøget med en tilvækst Δl , hvis størrelse er bestemt ved $f = k\Delta l$, hvor k er trådens kraft- eller fjederkonstant. Loddet har hermed udført arbejdet $W_{12} = k(\Delta l)^2/2$, og det er et arbejde, som tråden har fået *tilført*. Processen $1 \rightarrow 2$ tænkes at foregå hurtigt nok til at være adiabatisk. Man vil da iagttage, at trådens temperatur falder. Temperaturfaldet kaldes ΔT_s , men der er hverken afgivet eller tilført varme. Tilvæksten i indre energi er $\Delta U_{12} = W_{12}$.

Opvarmning. Systemet overlades til sig selv, og tråden vil da igen antage omgivelsernes temperatur. Den omgivende luft må herunder *tilføre* en varmemængde på $\nu C \Delta T_s$, idet vi regner med, at tråden består af ν mol metal med den molare varmekapacitet C . Under opvarmningen bliver tråden en smule længere, men vi vil, i denne beregning af *energitilvækster*, se bort fra det arbejde, som som herved udføres. Energien stiger altså med $\nu C \Delta T_s$.

Afspænding. Loddet bringes til pludseligt at slippe tråden. Da kraften

er nul, udføres der intet arbejde. Processen er adiabatisk, så der tilføres heller ingen varme. Energien U er uændret, men der kan iagttages en temperaturstigning ΔT_a .

Afkøling. Systemet overlades atter til sig selv, og tråden må nu afgive en varmemængde på $\nu C \Delta T_a$. Der udføres heller ikke denne gang noget arbejde, da kraften er nul. Energertilvæksten er $-\nu C \Delta T_a$.

Efter de fire delprocesser er tråden tilbage i den oprindelige tilstand, og summen af energertilvæksterne er derfor nul:

$$W_{12} + \nu C (\Delta T_s - \Delta T_a) = 0. \quad (3.44)$$

Ligningen omformes en smule:

$$\nu C (\Delta T_a - \Delta T_s) = k(\Delta l)^2/2. \quad (3.45)$$

Forhåbentlig har læseren efterhånden i den grad levet sig ind i termodynamikkens 1. hovedsætning, at hun eller han føler sig lettere frustreret over denne analyse. Hvad er det nemlig, vi har gjort? Vi har manipuleret med en metaltråd. Der er foretaget en kredsproces, og trådens energi er derfor den samme efter processen, som den var før. I begyndelsen udførte vi et vist arbejde, men så lod vi det gå til spilde ved at lade loddet slippe tråden. Det spildte arbejde må "selvfølgelig" blive til afgivet varme, og det er alt, hvad ovenstående ligning siger! Det ville da være mere interessant at få at vide, hvor disse temperaturændringer kommer fra, eller i det mindste, om de står i relation til andre egenskaber ved metallet. Som vi senere skal se, vil termodynamikkens 2. hovedsætning kunne kaste lys over dette (og lignende) spørgsmål. Bemærk iøvrigt, at vi her igen har et eksempel på en *irreversibel* proces, ligesom i Joule's forsøg og i Joule-Thomson ekspansionen.

Det beskrevne forsøg er oprindeligt udviklet af svenskeren Edlund (1861) til at studere omsætningen mellem arbejde og varme, som dengang, og også i de følgende ca. hundrede år, blev målt i hver sin enhed.

Opgave 3.10 Afbild processen i et $f-l$ diagram og skraver de arealer, der repræsenterer de udførte arbejder. Beregn $\Delta T_a - \Delta T_s$ for en 10 cm lang kobbertråd af diameter 0,3 mm, der belastes med et 2 kg lod. For kobber er den specifikke varmekapacitet $c_p = 0,385 \text{ J/(g K)}$ og massetætheden $\rho = 8,93 \text{ g/cm}^3$. Fjederkonstanten k for en tråd med radius r og længde l kan beregnes ud fra materialets elasticitetsmodul (Young's modul) E ved hjælp af formlen $k = \pi r^2 E/l$. Kobber har $E = 130 \text{ GPa}$.

Tillægsspørgsmål til opgaven: Ovenstående formel for k udledes i elasticitetslæren. Hvis den nu betragtes som kendt, er det da virkelig nødvendigt at kende trådens længde for at finde $\Delta T_a - \Delta T_s$?

3.11 Opgaver til kapitel 3

Opgaver med nummer lavere end 11 findes ved de enkelte afsnit

3.11 I mekanisk fysik kan man møde følgende problem (se f. eks. Knudsen og Aref: *Mechanics problems with solutions*, s. 64): En blykugle med masse m og hastighed v skydes vandret ind i en blyklods med massen M , som før stødet er i hvile på et glat underlag. Hvor stor er den fælles hastighed u af kugle og klods efter stødet? Dette spørgsmål besvares v. hj.a. impulsætningen.

Lad os nu opfatte kugle+klods som et termodynamisk system, der er termisk isoleret fra omgivelserne (i hvert fald i den korte tid, stødet varer). Beregn for dette system: a) den kinetiske energi af kugle+klods før stødet, b) den kinetiske energi af kugle+klods efter stødet, og c) temperaturstigningen ΔT som følge af stødet. Hvor meget har systemets indre energi ændret sig ved stødet?

Taleksempel: $m = 5\text{g}$, $M = 3\text{kg}$, $v = 300\text{m/s}$. Bly har $c_p = 0,128\text{ J/(g K)}$.

3.12 To identiske lukkede beholdere indeholder henholdsvis luft og argon ved stuetemperatur og ved samme tryk. Tilførsel af en vis varmemængde Q til luften kan hæve dennes temperatur 1 grad Celsius. Hvor meget vil argongassens temperatur stige ved tilførsel af Q ?

3.13 I en cylinder med bevægeligt, gnidningsfrit stempel befinder sig 20,18 g Ne ved trykket p_1 , rumfanget V_1 og temperaturen $t_1 = 27^\circ\text{C}$. Gassen opvarmes langsomt, indtil der ialt er tilført 8,31 Wh (watt-timer). Under opvarmningen ekspanderer gassen ved konstant tryk. a) Beregn sluttemperaturen t_2 . b) Beregn forholdet V_2/V_1 , hvor V_2 er slutrumfanget.

3.14 To beholdere, hvis rumfang er henholdsvis 0,5 og 0,2 liter, er forbundet indbyrdes med et snævert rør, så en gas kan passere frit imellem dem. Systemet fyldes med luft ved 15°C og atmosfæretryk, hvorefter det forsegles. Den mindste beholder anbringes i en blanding af vand og is, mens den større opvarmes til 100°C ved kontakt med dampen fra en kedel med kogende vand. a) Hvor mange mol luft indeholder systemet (forbindelsesrørets rumfang negligeres)? b) Hvor stort er sluttrykket? c) Hvilken varmemængde er der tilført ialt ved den kombinerede afkøling/opvarmning?

3.15 Adiabatisk kompression. En varmeisoleret cylinder med stempel indeholder luft ved 20°C . γ for luft sættes lig med 1,4. Rumfanget reduceres en faktor 25. Hvad bliver luftens sluttemperatur? Denne effekt udnyttes i dieselmotoren og, mere eksotisk, i det pneumatiske fyrtøj.

3.16 Der foretages en adiabatisk og reversibel proces med ν mol af en ideal gas, hvorved dens temperatur ændrer sig fra T_1 til T_2 . Beregn det tilførte arbejde.

3.17 I en dieselmotor sprøjtes olie ind i en cylinder, hvor luften i forvejen ved kompression er opvarmet til over oliens antændelsestemperatur 600°C . Før kompressionen havde luften atmosfæretryk og temperaturen 20°C . a) Beregn det kompressionsforhold (forholdet mellem rumfangene før og efter kompressionen), som motoren mindst skal have. b) Beregn det nødvendige tryk for injektionspumpen.

3.18 Van der Waal's tilstandsligning lyder:

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2}. \quad (3.46)$$

a) En gas, der adlyder denne ligning, udvider sig isotermt fra rumfanget V_1 til rumfanget V_2 . Beregn det arbejde, som gassen udfører. b) Gassen kan føres ad mange andre veje mellem de samme to tilstande. Beregn arbejdet ved en proces, hvor vi først lader gassen udvide sig fra V_1 til V_2 ved konstant tryk (isobar proces) og derefter sænker trykket ved konstant volumen (isochor proces), indtil temperaturen er den samme som før. c) Samme spørgsmål som b), men ad en vej, hvor gassen først gennemgår en isochor proces og derefter en isobar.

3.19 Varmekapaciteten afhænger, som det fremgår af teksten, af de betingelser, hvorunder den måles. Man kunne omvendt spørge om hvilke betingelser, der frembringer en bestemt varmekapacitet. En kurve i $p - V$ diagrammet, langs hvilken varmekapaciteten er konstant, kaldes en polytrop. Dens ligning er altså bestemt ved betingelsen $dQ/dT = c$, hvor c er en konstant. a) Vis, at ligningen for polytrope kurver for en ideal gas er:

$$pV^{(C_p - c)/(C_v - c)} = B, \quad (3.47)$$

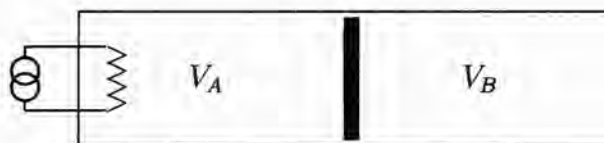
hvor B er en konstant. b) Undersøg karakteren af de polytrope kurver, der

fremkommer, når c varierer fra 0 til ∞ , især ved at se på nogle interessante specialtilfælde.

3.20 Et mol af en ideal gas befinder sig ved temperaturen $T_1 = 367$ K. Den udvides adiabatisk og reversibelt til det dobbelte volumen, hvorved temperaturen synker til T_2 . Herefter sammenpresses gassen isotermt til sit begyndelsesrumfang. I den sidstnævnte proces afgiver gassen varmemængden $Q = 1,60$ kJ. a) Afbild processen i et p - V diagram. b) Vis, at $Q = RT_2 \ln 2$, og beregn T_2 heraf. c) Beregn $\gamma = C_p/C_V$ for gassen. Hvad fortæller værdien af γ om den pågældende gas ?

3.21 En cylinder, som er lukket i begge ender (se figuren), er forsynet med et gnidningsfrit stempel. Stempellet deler cylinderens indre i to delrumfang V_A og V_B , som hver især indeholder 1 kmol af en enatomig ideal gas. I begyndelsestilstanden er temperaturen 5°C i begge rumfang. Cylinderens vægge og stempellet tænkes at være fuldstændigt varmeisolerende og at have forsvindende varmekapacitet. Ved hjælp af et elektrisk varmelegeme bringes temperaturen i A-siden til at stige til 175°C . Beregn den tilførte varmemængde.

Under problemets behandling kan man støde på en ligning af formen $x^a + bx + c = 0$, som må løses numerisk eller grafisk.



3.22 Fordampningsvarmens afhængighed af betingelserne. Ved normalt atmosfæretryk, $1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa}$, har vand kogepunktet 100°C og fordampningsentalpien $L = 40,67 \text{ kJ/mol}$. 1 g vand ved 100°C fyldes i en cylinder med gnidningsfrit stempel og bringes til at fordampe fuldstændigt, mens cylinderen er omgivet af luft ved trykket 1 atm . Under fordampningen tænkes den nødvendige varme tilført ved hjælp af et indbygget varmelegeme, men systemet er ellers varmeisoleret. Vands molmasse er $18,02 \text{ g/mol}$. Idet dampen behandles som en ideal gas, skal man beregne:

- Det arbejde, som dampen har udført.
- Tilvæksten i indre energi for cylinderens indhold.

Stemplet er forsynet med en fjederbelastet ventil, som åbner, når trykket i cylinderen overstiger trykket udenfor med 1 atm, og som lukker igen, hvis trykforskellen bliver mindre end denne værdi. Cylinderen fyldes igen med 1 g vand ved 100 °C, og stemplet låses fast i begyndelsesstillingen ved vandets volumen. Cylinderen anbringes i en vakuumbeholder, der til stadighed holdes udpumpet.

c) Hvor stort et arbejde udfører dampen nu ved en fuldstændig fordampning ?

d) Beregn den varmemængde (den "indre fordampningsvarme"), som er nødvendig for en fordampning på denne måde.

3.23 Den kolde studenterhybel. Efter en velfortjent juleferie vender en student hjem til sit hyggelige (husværtens beskrivelse) tagkammer og finder, at luften i værelset har temperaturen -5 °C og den indre energi U_k . Heldigvis er der kakkelovn og brænde, og noget senere har han bragt temperaturen op til den behagelige og sunde værdi 15 °C. Luften i værelset har nu den indre energi U_v . Find $U_v - U_k$. (U regnes absolut, som i afsnit 3.7).

Termodynamikkens 2. hovedsætning



S. Carnot.

4 Termodynamikkens 2. hovedsætning

I behandlingen af termodynamiske processer har vi indtil nu kun haft energibevarelse at holde os til. I dette kapitel skal vi indføre termodynamikkens 2. hovedsætning, som overraskende nok er et rent kvalitativt udsagn. Et helt centralt aspekt er, at sætningen definerer en retning i tiden: naturen er således indrettet, at termodynamiske processer kun kan forløbe i én retning. Virkelige, termodynamiske processer kan ikke vendes om: de er *irreversible*.

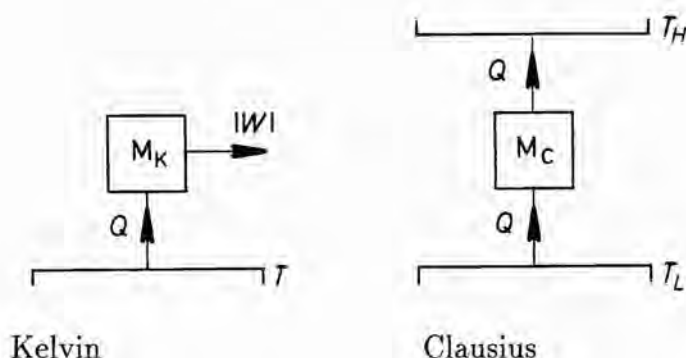
Vi skal alligevel tale om en klasse af fiktive termodynamiske processer, som udgør et idealiseret grænsetilfælde, de *reversible* processer. Det er processer, som vi forestiller os at foretage så langsomt og forsigtigt, at det betragtede system hele tiden er i termodynamisk ligevægt. Når der hele tiden er ligevægt, kan man til enhver tid standse op, og når man vil fortsætte, har man frit valg mellem at bevæge sig videre frem eller at gå tilbage. En reversibel proces er altså en, der *forløber gennem ligevægtstilstande*. Selv om de reversible processer ikke er realistiske, er de et vigtigt hjælpemiddel til at udlede de kvantitative konsekvenser af 2. hovedsætning.

I dette kapitel diskuteres 2. hovedsætning som en sætning for makroskopiske systemer i bred almindelighed. Kapitlet slutter med at indføre en ny tilstandsfunktion, entropien S . I det følgende kapitel anvendes 2. (og 1.) hovedsætning på konkrete problemer. Vi skal senere belyse 2. hovedsætning ud fra et mikroskopisk, sandsynlighedsteoretisk synspunkt.

4.1 2. hovedsætning

Irreversible processer er en del af vores daglige erfaringer. F. eks. kan en proces, hvor der udvikles gnidningsvarme, kun gå i een retning. Tænk på en klods, der glider hen ad en bordplade og bliver bragt til standsning af gnidningskræfterne. Klods og bord bliver lidt varmere, men man oplever aldrig, at systemet af sig selv køler af igen og akcelererer klodsen op til den hastighed, som den havde før. Den nødvendige energi er til stede, men processen foregår ikke. Denne iagttagelse er helt i overensstemmelse med termodynamikkens 2. hovedsætning, som lyder:

2. hovedsætning: *Ingen proces er mulig, hvis eneste følge er, at en varmemængde er taget fra eet varmereservoir og omdannet fuldstændigt til arbejde.*



Figur 4.1: To ækvivalente versioner af termodynamikkens 2. hovedsætning. Hovedsætningen udelukker de viste processer.

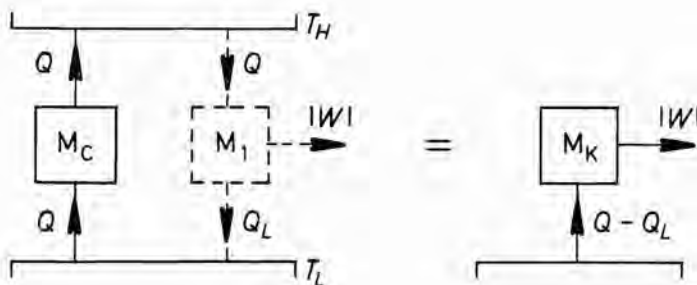
Ved et varmereservoir forstås et legeme, hvis energiudveksling med omgivelserne kun sker i form af varme. Det skal være i indre termisk ligevægt, så at det har en temperatur, og dets varmekapacitet skal være så stor, at legemet kan modtage eller aflevere varmemængder uden, at dets temperatur ændrer sig kendeligt. For fuldstændigheds skyld understreges, at vi i denne diskussion taler om positive varmemængder.

Figur 4.1 viser symbolsk en maskine M_K , der optager varmemængden Q fra et reservoir og afgiver arbejdet $|W| = Q$ til omgivelserne. Hvis dette er det eneste, der er sket, fortæller 2. hovedsætning, at en sådan maskine ikke findes. Den afbildede proces er altså umulig! Ifølge forudsætningen er den hypotetiske maskine M_K efter processen vendt tilbage til sin udgangstilstand, og det er kedeligt, at den ikke virker, for man kunne jo lade den foretage sit trick igen og igen og på denne måde producere umådelige mængder af arbejde på bekostning af en ubetydelig temperatursænkning i verdenshavene. En sådan maskine kaldes en evighedsmaskine af 2. art, og hovedsætningen siger altså, at *et perpetuum mobile af 2. art er umuligt*.

Der findes adskillige ækvivalente formuleringer af 2. hovedsætning. Ovenstående formulering skyldes William Thomson (Lord Kelvin)² Figur 4.1 illustrerer også den alternative form (Rudolf Clausius)³:

²On the dynamical Theory of Heat, Trans. Roy. Soc. Edinburg, 20, 261 (1851)

³Poggendorff Annalen der Physik, 79, 500 (1850)



Figur 4.2: Hvis en M_C findes, så kan man konstruere en M_K

2. hovedsætning: Ingen proces er mulig, hvis eneste følge er, at en varmemængde er taget fra et varmereservoir med en vis temperatur T_L og afgivet til et andet reservoir med en højere temperatur T_H .

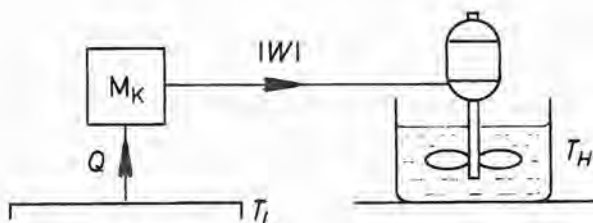
Maskinen M_C , der skal være vendt tilbage til udgangstilstanden efter den viste proces (fig. 4.1), findes altså heller ikke.

Det er instruktivt at se, hvorfor de to formuleringer er ækvivalente. I figur 4.2 antager vi, at en maskine af typen M_C eksisterer. Vi ved, at der faktisk findes maskiner, der kan tage en varmemængde fra et reservoir af høj temperatur, producere arbejde af en del af varmemængden og derefter aflevere resten til et reservoir af lav temperatur (dampmaskiner, Stirling-motorer). Vi lader en maskine M_1 af denne type gennemføre en kredsproces, hvor den fra reservoiret T_H optager den varmemængde Q , som M_C netop har afleveret, leverer arbejdet $|W|$ og afgiver varmemængden Q_L til reservoiret T_L . Ifølge 1. hovedsætning er

$$|W| = Q - Q_L.$$

Efter denne kredsproces består det samlede resultat i, at reservoiret T_L har afgivet varmemængden $Q - Q_L$, som derefter er omdannet til arbejdet $|W|$. Vi har med andre ord konstrueret en maskine af typen M_K , hvilket er umuligt. Antagelsen var altså forkert.

Tilsvarende kunne man antage eksistensen af en M_K maskine (fig. 4.3) og bliver så ført til en modstrid med Clausius' version af 2. hovedsætning.



Figur 4.3: Hvis en M_K findes, så kan man konstruere en M_G

Maskinen ville f. eks. kunne drive et apparat, der udviklede gnidningsvarme i et reservoir af høj temperatur.

Spørgsmål: Ved isoterm udvidelse af en ideal gas er dens indre energi konstant. Det arbejde $|W|$, som gassen under udvidelsen tilfører sine omgivelser, er med andre ord lig med den tilførte varmemængde Q . Q kan tænkes taget fra et varmereservoir (en termostet). Er denne proces ikke i strid med 2. hovedsætning?

4.2 Carnot's sætning. Termodynamisk temperatur

Vi skal nu beskæftige os med *varmekraftmaskiner*, d. v. s. maskiner, som modtager varme et eller andet sted fra (et reservoir ved høj temperatur), leverer mekanisk arbejde til omgivelserne, og afleverer spildvarme (til et reservoir ved lav temperatur). For at maskinen kan arbejde kontinuerligt er det nødvendigt, at den udfører en kredsproces, altså at den med mellemrum vender tilbage til udgangssituationen. For brugeren er det vigtigt, at maskinen leverer mest muligt nyttigt arbejde for en given tilført varmemængde. Maskinens virkningsgrad η defineres derfor som

$$\eta \equiv \frac{|W|}{Q_H}, \quad (4.1)$$

hvor $|W|$ er det arbejde, som maskinen udfører på omgivelserne i et gennemløb af kredsprocessen, og Q_H er den varmemængde, som maskinen i

samme periode modtager fra et reservoir ved høj temperatur. Vi har allerede i figur 4.2 set principdiagrammet for en sådan maskine.

I begyndelsen af 1800-årene, hvor dampmaskiner gjorde sig stadigt stærkere gældende i samfundsøkonomien, blev det af stor vigtighed at finde ud af hvilken maskine, der havde den største virkningsgrad. Den første til at gennemskue, at der uafhængigt af maskinens art er en principiel øverste grænse for η , og til at angive, hvordan η skal optimeres, var Sadi Carnot (fransk ingeniørofficer, 1796-1832).

Carnot gik ud fra den erfaring, at en maskines evne til at producere arbejde beror på, at der strømmer varme fra en højere temperatur til en lavere. Omvendt sluttede han, at der skete et spild, hvis man tillod en varmemængde at blive overført fra et legeme med høj temperatur til et legeme med lav temperatur uden, at der blev produceret arbejde. Det er netop, hvad der sker ved varmeledning, og derfor gælder det om at forhindre, at legemer af forskellig temperatur kommer i kontakt med hinanden under maskinens kredsproces. Disse overvejelser førte Carnot til at udforme den ideale proces, som nu går under navnet *Carnot's kredsproces*.

Figur 4.4 er en gengivelse fra Carnot's bog⁴ om emnet. Den viste cylinder indeholder en gas (ikke nødvendigvis en ideal gas), som gennemløber en kredsproces i følgende 4 trin:

(i) isoterm kompression fra gh til cd i kontakt med legemet B, der betragtes som et reservoir med den lave temperatur T_L . Herved afgiver gassen en varmemængde Q_L til B.

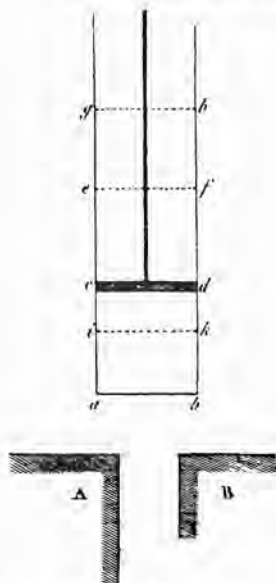
(ii) cylinderen fjernes fra B og undergår en adiabatisk kompression (fra cd til ik), indtil gassens temperatur er steget til T_H , som er temperaturen af legemet A. Under dette trin modtages eller afgives ingen varme.

(iii) isoterm ekspansion (fra ik til ef) i kontakt med legemet (reservoir) A, som afgiver varmemængden Q_H . Ekspansionen standses i et sådant punkt, at

(iv) en adiabatisk ekspansion (fra ef til gh) netop kan føre gassen tilbage til udgangstilstanden.

I næste afsnit er processen illustreret i et $p - V$ diagram med en ideal gas som eksempel (fig. 4.6). I denne proces optræder der aldrig kontakt mellem legemer af forskellig temperatur (eller rettere: temperaturforskellene kan i

⁴S. Carnot: *Reflections sur la Puissance Motrice du Feu et sur les Machines propres à développer cette Puissance* (Bachelier, Paris 1824)



Figur 4.4: Carnot's kredsproces med en vilkårlig gas

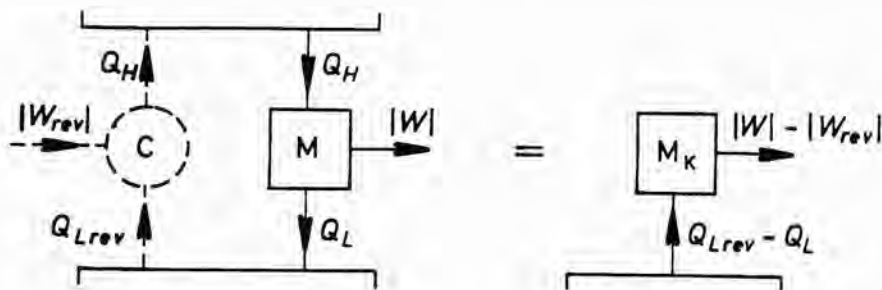
princippet gøres vilkårligt små), og da ekspansionerne foregår ved højere tryk end kompressionerne, har gassen leveret et større arbejde til omgivelserne, end den har fået tilført. Man lægger mærke til, at denne kredsproces forløber gennem ligevægtstilstande; den er altså *reversibel*. Vi skal nu på grundlag af 1. og 2. hovedsætning vise, at

ingen maskine har større virkningsgrad end Carnotmaskinen

(Carnot's sætning).

Det er underforstået, at de maskiner, der sammenlignes, virker mellem de samme to temperaturer.

Vi fører igen et indirekte bevis. Vi antager altså, at der findes en maskine M, der virker mellem de to givne temperaturer T_H og T_L , og hvis virkningsgrad η_M er større end Carnotmaskinens virkningsgrad η_C . Da Carnotmaskinen C er reversibel, kan vi koble de to maskiner sammen som antydnet på figur 4.5, hvor vi tænker os C's kredsproces tilpasset således, at C under et omløb netop returnerer den varmemængde Q_H , som M i en periode har modtaget fra reservoiret T_H . M udfører arbejdet $|W|$, og C skal have tilført arbejdet $|W_{rev}|$. Antagelsen $\eta_M > \eta_C$ ville betyde, at $|W| > |W_{rev}|$. Ifølge 1.



Figur 4.5: Hvis ikke Carnotmaskinens virkningsgrad er størst, så kan man konstruere en M_K

hovedsætning måtte vi så også have, at

$$Q_{L,rev} - Q_L = |W| - |W_{rev}| > 0, \text{ (forkert!)}$$

Da reservoiret T_H er tilbage i samme tilstand som før processen, ville kredsprocessens eneste resultat være, at varmen $Q_{L,rev} - Q_L$ var taget fra reservoiret T_L og omdannet fuldstændigt til arbejde. Men dette er umuligt, ifølge 2. hovedsætning. Antagelsen var altså forkert. Uanset hvilket stof man anvender, og uanset hvordan man i detaljer udformer maskinen M , gælder der altså:

$$\eta_C \geq \eta_M. \quad (4.2)$$

Virkningsgraden i en Carnot'sk kredsproces afhænger følgelig alene af de to temperaturer. I η_C foreligger endelig en størrelse, der kan bruges til definition af temperatur, idet den ikke afhænger af noget som helst andet end netop to temperaturer. Ved hjælp af 1. hovedsætning kan η_C udtrykkes ved de overførte varmemængder:

$$\eta_C = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}. \quad (4.3)$$

Den nu gældende definition af temperatur tager udgangspunkt i denne ligning og definerer forholdet mellem de to temperaturer T_L og T_H som

$$\frac{T_L}{T_H} \equiv \frac{Q_L}{Q_H}, \quad (4.4)$$

Denne definition er oprindeligt foreslået af Lord Kelvin⁵, og i næste afsnit skal vi se hvorfor. Enheden for temperatur, 1 Kelvin, er fastlagt ved, at vands triplepunkt tillægges temperaturen $T_t \equiv 273,16$ Kelvin.

Opgave 4.2: Ifølge Carnot's sætning er den reversible maskines virkningsgrad uafhængig af, hvilket stof og hvilken proces maskinen virker med. Man kunne sammenligne følgende to reversible processer: a) isoterm udvidelse af en ideal gas under tilførsel af varmemængden Q_1 , og b) isoterm fordampning af vand ved 100°C , ligeledes med tilførsel af varmemængden Q_1 .

Beregn for hver af processerne det arbejde, henholdsvis $|W_a|$ og $|W_b|$, som systemet kan udføre på omgivelserne (f. eks. ved at flytte et stempel). Arbejdet skal udtrykkes ved Q_1 . Tabelværdier for vand kan findes i opgave 3.22.

Resultatet synes at vise, at man kan få 13 gange mere arbejde ved at benytte en ideal gas frem for vand og damp (argumentet blev fremsat af Petit i 1818). Er Carnot's sætning forkert, eller hvad er der galt ?

4.3 Carnot's kredsproces med en ideal gas

I tidligere kapitler har vi betjent os af en temperaturskala T^* , defineret ved ligningen $T^* = pV/(\nu R)$ anvendt på heliumgas. Denne skala har to principielle mangler: 1) den hviler på egenskaberne ved et enkelt stof, og 2) den er uanvendelig under ekstreme forhold. I det foregående afsnit har vi set, at virkningsgraden af en ideal varmekraftmaskine, en Carnotmaskine, kun afhænger af de to temperaturer, som den arbejder imellem, hvilket blev benyttet til at indføre en termodynamisk definition af temperatur.

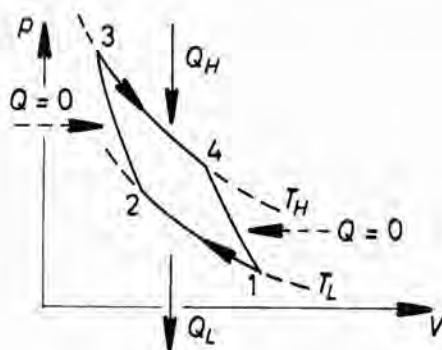
Når vi går over til at bruge den termodynamiske temperatur T , får den ideale gasligning

$$pV = \nu RT$$

en ny betydning, idet vi nu for enhver gas, også for helium, kan måle alle tre tilstandssvariable p , V og T (i princippet, i hvert fald) og undersøge, om produktet pV virkelig er proportionalt med T . Den molare gaskonstant R bliver en målbar størrelse, som i givet fald kan findes af den målte proportionalitetsfaktor.

Lad os nu gennemregne en Carnot-proces med en ideal gas (fig. 4.6) og finde sammenhængen mellem de to skalaer.

⁵Trans. Roy. Soc. Edinburg, **21**, 123 (1854)



Figur 4.6: Carnot's kredsproces med en ideal gas

Carnot's kredsproces består af to isotermer og to adiabatler (fig. 4.6). I tabel 4.1 er det tilførte arbejde og den tilførte varmemængde beregnet for hver delproces. Figurens betegnelser og den sædvanlige fortegnsvedtægt er benyttet. Udfyldelsen af de enkelte felter i tabellen kan læseren betragte som en række opgaver, der giver lejlighed til at repetere vigtige punkter i kapitel 3.

Ved at summere arbejdsbidragene i tabellen ser man, at det samlede tilførte arbejde W bliver (bemærk, at $V_4/V_3 = V_1/V_2$, ifølge adiabatligningen og tilstandsligningen for den ideale gas)

$$W = -R(T_H^* - T_L^*) \ln \frac{V_1}{V_2},$$

og at

$$Q_H = -W_{34} = RT_H^* \ln \frac{V_1}{V_2}.$$

Virkningsgraden bliver:

$$\eta_{C,idealgas} = \frac{|W|}{Q_H} = 1 - \frac{T_L^*}{T_H^*}. \quad (4.5)$$

En sammenligning med ligning (4.4) viser, at de to skalaer er proportionale. Skalaerne kan derfor bringes til helt at falde sammen ved at vælge identiske enheder.

Delproces	W	Q	ΔU
$1 \rightarrow 2$	$RT_L^* \ln \frac{V_1}{V_2}$	$Q_L = -W_{12}$	0
$2 \rightarrow 3$	$C_V(T_H^* - T_L^*)$	0	W_{23}
$3 \rightarrow 4$	$-RT_H^* \ln \frac{V_4}{V_3}$	$Q_H = -W_{34}$	0
$4 \rightarrow 1$	$C_V(T_L^* - T_H^*)$	0	W_{41}

Tabel 4.1: Tilført arbejde og varme i Carnot-proces med ideal gas (1 mol)

4.4 Clausius' ulighed

Med henblik på indførelse af begrebet entropi skal vi nu udlede en vigtig ulighed, der gælder for en vilkårlig kredsproces. Vi ser først på det specielle tilfælde, at processen kun involverer to varmereservoirs. Lad os se på ligning (4.4), let omformet:

$$\frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} = 0,$$

gældende for en Carnot-proces, hvor virkningsgraden har sin ideelle, maksimale værdi. Af ligning (4.3) ser man, at hvis virkningsgraden bliver mindre, vil forholdet Q_L/Q_H blive større. Ved fastholdte temperaturer ændres ovenstående ligning i så fald til en ulighed:

$$\frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} < 0.$$

Udtrykket på venstre side er altså enten nul eller negativt. Dette resultat skal vi nu generalisere til et vilkårligt antal reservoirs.

Vi tænker os en vilkårlig maskine M, der udfører en kredsproces. I løbet af kredsprocessen kommer M i kontakt med en stribe varmereservoirs af temperaturerne $T_1, T_2, \dots, T_i, \dots, T_N$, i nævnte rækkefølge (fig. 4.7). M udveksler varme med hvert reservoir. De varmemængder, som M får *tilført*,

kaldes $Q_1, Q_2, \dots, Q_i, \dots, Q_N$. De regnes med fortegn på sædvanlig måde, d. v. s., at Q_i er negativ, hvis varmen flyder fra M til reservoiret med temperaturen T_i , men positiv, hvis varmen føres til M, så at M's indre energi forøges. De enkelte skridt i kredsprocessen behøver ikke at være reversible.

Når kredsprocessen er afsluttet, har M ialt fået tilført varmemængden

$$Q = \sum_{i=1}^{i=N} Q_i.$$

Da den indre energi er uændret, må M under det samlede forløb af kredsprocessen have fået tilført arbejdet $W = -Q$. (W kan selvsagt være positiv, negativ eller nul).

For hver delproces danner vi størrelsen Q_i/T_i . Clausius' ulighed siger, at hvis vi summerer alle disse Q_i/T_i for hele kredsprocessen, kan resultatet aldrig nogen sinde blive positivt:

$$\sum_{i=1}^{i=N} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (4.6)$$

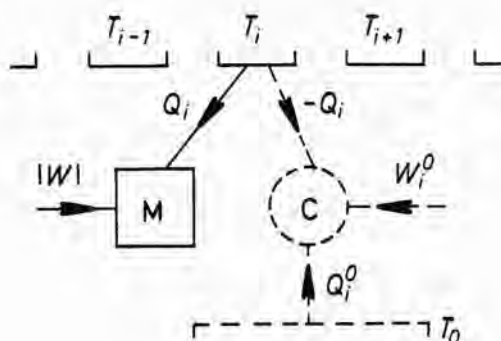
For at bevise Clausius' ulighed tager vi en Carnot-maskine C og et varme-reservoir ved temperaturen T_0 til hjælp. Når M har afsluttet sin kredsproces, lader vi C gennemløbe N forskellige kredsprocesser på en sådan måde, at hvert af reservoirerne $T_1, \dots, T_N$ bringes tilbage til deres oprindelige tilstand. Figur 4.7 illustrerer den i 'te kredsproces med Carnot-maskinen. Der er to muligheder at overveje:

(a) Q_i positiv. I dette tilfælde skal C erstatte en varmemængde, som reservoiret T_i har mistet. C får således selv tilført den negative varmemængde $-Q_i$. Fra hjælpereservoiret T_0 modtager C varmemængden Q_i^0 (positiv!), og den skal desuden have tilført et arbejde W_i^0 . (Fortegnet for W_i^0 afhænger af, om T_i er større eller mindre end T_0). Efter kredsprocessen har vi for C: $\Delta U = -Q_i + Q_i^0 + W_i^0 = 0$, eller

$$Q_i = Q_i^0 + W_i^0. \quad (4.7)$$

Da C er en reversibel maskine, har vi ifølge definitionen af temperatur, at $Q_i^0/T_0 = Q_i/T_i$.

(b) Q_i negativ. Reservoiret T_i har i dette tilfælde vundet den positive varmemængde $-Q_i$ og får nu lejlighed til at aflevere den igen til Carnot-maskinen. C må levere en (positiv) varmemængde videre til hjælpereservoiret



Figur 4.7: Bevis for Clausius' ulighed

T_0 , og den varmemængde Q_i^0 , som C herved får tilført, er altså negativ. Vi har igen $\Delta U = 0$, og ligningen (4.7) gælder også her.

Fra reservoiret T_0 får C under de N kredsprocesser ialt tilført en varmemængde på

$$Q^0 = \sum_{i=1}^{i=N} Q_i^0 = T_0 \sum_{i=1}^{i=N} \frac{Q_i}{T_i}.$$

C vender tilbage til sin udgangstilstand efter hvert skridt, specielt også efter det N 'te skridt. C har ialt fået tilført arbejdet

$$W^0 = \sum_{i=1}^{i=N} W_i^0 = \sum_{i=1}^{i=N} (Q_i - Q_i^0) = Q - Q^0.$$

Lad os nu betragte C + M som een maskine, der gennemløber den omtalte kredsproces. Den har under processen fået tilført varmemængden Q^0 fra reservoiret T_0 og arbejdet $W + W^0 = -Q + (Q - Q^0) = -Q^0$. Andet er der ikke sket, for reservoirene $T_1, \dots, T_N$ er jo bragt tilbage til deres oprindelige tilstand. Ifølge Kelvins formulering af 2. hovedsætning kan Q^0 ikke være positiv, for i så fald havde vi gennemført en proces, hvis eneste resultat var, at en varmemængde Q^0 var taget fra eet reservoir og omdannet fuldstændigt til arbejde. Vi må altså have $Q^0 \leq 0$, og dermed er uligheden (4.6) bevist.

Man kan forestille sig grænseovergang til en kredsproces, hvor temperaturforskellen fra et reservoir til det næste bliver infinitesimalt lille (og hvor antallet af reservoirer til gengæld vokser ubegrænset). Så går summen i (4.6)

over i et integral, og man har:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0. \quad (4.8)$$

Cirklen på integraltegnet symboliserer en kredsproces, altså at der skal integreres langs en lukket kurve.

For en reversibel proces må det være lighedstegnet i Clausius' ulighed, der gælder. Når vi vender processen om, må alle Q 'erne (eller dQ) skifte fortegn, og uligheden kan da kun være opfyldt, hvis summen (eller integralet) er lig med 0. På lignende måde ser vi, at ulighedstegnet vil forhindre, at den betragtede proces kan vendes om. Clausius' ulighed dikterer altså de irreversible processers retning.

4.5 Entropi

I figur 4.8 betragtes en reversibel kredsproces, hvor et system først føres fra tilstanden 1 til tilstanden 2 ad vejen a og derpå føres tilbage igen til 1 ad vejen b. Da processen er reversibel, gælder lighedstegnet i Clausius' ulighed:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{1, \text{langsa}}^2 \frac{dQ}{T} + \int_{2, \text{langsb}}^1 \frac{dQ}{T} = 0,$$

hvoraf man får:

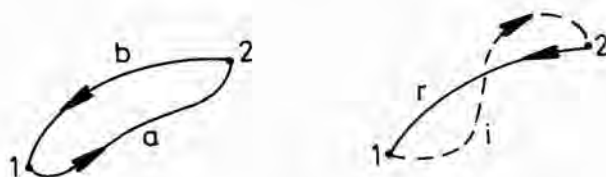
$$\int_{1, \text{langsa}}^2 \frac{dQ}{T} = \int_{1, \text{langsb}}^2 \frac{dQ}{T}. \quad (4.9)$$

Under forudsætning af, at man kun betragter reversible "veje", der fører fra 1 til 2, er integralet af størrelsen $\frac{dQ}{T}$ altså *uafhængigt af vejen*. Det afhænger med andre ord kun af de to tilstande, 1 og 2. På grundlag heraf kan vi definere en ny tilstandsfunktion, entropien S , som vil vise sig at spille en helt afgørende rolle i termodynamikkens formulering.

Ud fra ligning (4.9) definerer man *forskellen i entropi* mellem tilstandene 1 og 2 som

$$S(2) - S(1) = \int_1^2 \frac{dQ}{T}. \quad (4.10)$$

Det er overflødigt at angive en integrationsvej, for integralet er uafhængigt af vejen, ifølge (4.9). Analogt med, hvad der gælder for potentiel energi eller for indre energi, er entropien kun defineret på nær en additiv konstant. Man kan vælge en udgangstilstand 0, hvor man kender eller fastsætter en værdi $S(0)$



Figur 4.8: En reversibel og en ikke-reversibel kredsproces

for entropien, og derefter kan man beregne entropien i en vilkårlig tilstand 1 ved ligningen

$$S(1) = S(0) + \int_0^1 \frac{dQ}{T}, \quad (4.11)$$

forudsat, at man kan finde en *reversibel* vej, der fører det betragtede system fra 0 til 1.

Lad os nu betragte et isoleret system og antage, at der findes en *ir-reversibel* proces, der bringer systemet fra en tilstand 1 til en tilstand 2. Processen er symbolsk antydnet i fig. 4.8 ved en punkteret kurve *i*, men da en irreversibel proces ikke forløber gennem ligevægtstilstande, kan den ikke afbildes som en kontinuert ændring af tilstandsvariable (fig. 4.8 kunne f. eks. være en afbildning i et p, V diagram). Vi ønsker at sammenligne entropierne $S(1)$ og $S(2)$ i henholdsvis begyndelses- og sluttilstand.

En entropiændring kan kun beregnes for en reversibel proces, så vi bryder systemets isolation og tilfører varme og arbejde på en reversibel måde og regner med, at vi kan finde en vej *r*, der fører systemet tilbage fra 2 til 1. Der er nu udført en kredsproces, og vi kan anvende Clausius' ulighed, (4.6) eller (4.8). Da en del af kredsprocessen er irreversibel, må ulighedstegnet gælde. Under den irreversible proces var systemet varmeisoleret, og denne del af kredsprocessen giver følgelig intet bidrag til summen i (4.6) eller integralet i (4.8). Clausius' ulighed, anvendt på den betragtede kredsproces, lyder altså:

$$0 + \int_{2, langs\ r}^1 \frac{dQ}{T} < 0.$$

Integralet beregnes langs en reversibel vej og giver derfor entropiforskellen $S(1) - S(2)$, og vi ser da, at

$$S(2) - S(1) > 0. \quad (4.12)$$

For et isoleret system fører enhver irreversibel proces således til en tilstand, hvor entropien er større end i begyndelsestilstanden. En reversibel proces vil føre til en tilstand med uændret entropi, da dQ i integralet i (4.10) hele tiden er nul for et afsluttet system. Vores resultater kan resumeres i sætningen:

For et varmeisoleret system kan entropien aldrig aftage.

I et afsluttet system, som ikke er i ligevægt, vil der foregå irreversible processer, hvorved systemet efterhånden kommer i ligevægt. Heraf følger, at ligevægtstilstanden for et afsluttet system er den tilstand, hvor entropien er størst mulig, under de givne betingelser.

Ved at betragte hele Universet som et afsluttet system sammenfattede Clausius konsekvenserne af termodynamikkens hovedsætninger i udsagnet: *Universets energi er konstant, og dets entropi stræber mod et maksimum.* Den sidste del af udsagnet peger mod en tilstand, hvor alle temperaturforskelle vil være udlignet og alt iøvrigt gået i stå ("varmedøden").

Opgave 4.5: Når Joule's forsøg (kap. 3) udføres med en ideal gas, er varmetilførslen 0, og gassen kan således betragtes som et varmeisoleret system, for hvilket entropien ikke kan aftage. I forsøget gennemløber gassen en irreversibel proces fra tilstanden 1 (med temperaturen T_1 og rumfanget V_1) til tilstanden 2 (med den samme temperatur T_1 , men rumfanget forøget til V_2). Find mindst to reversible veje fra 1 til 2, afbild dem i et $p - V$ diagram, og beregn entropitilvæksten $S_2 - S_1$, ad hver vej for sig.

(Vink: den nemmeste beregning fås ad isothermen fra 1 til 2. Et alternativ kunne være en ischor afkøling til et passende tryk efterfulgt af en isobar opvarmning til temperaturen T_1 og rumfanget V_2).

4.6 Opgaver til kapitel 4

4.11 Varmepumpe. En Mr. Joule har benyttet sin tipoldefars opdagelse af den joule'ske varme til at holde sit hus opvarmet til $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ved hjælp af elektriske varmeovne. En teoretisk fysiker fortæller ham, at han principielt kan spare over 90 % af sit elforbrug ved at gå over til at bruge en varmpumpe. Forudsætningen er blot, at jorden i en rimelig dybde i haven aldrig bliver koldere end $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Er dette rigtigt? (Vink: En varmpumpe er en maskine, der på bekostning af tilført arbejde optager varme fra et koldt reservoir og afgiver varme til et varmt reservoir. En Carnot-maskine, der "kører baglæns", ville være en ideel varmpumpe).

4.12 Hvor stort et mekanisk arbejde kan man højst vinde, når man råder over et legeme ved temperaturen T , som har den konstante varmekapacitet C_p , og et stort varmereservoir med temperaturen T_0 , hvor $T_0 < T$?

4.13 En reversibelt arbejdende maskine udfører kredsprocesser mellem to legemer A og B, hvis rumfang regnes for konstante. A har den konstante varmekapacitet $c_A = 4\text{ J/K}$, og B har varmekapaciteten $c_B = aT$, hvor $a = 4\text{ J/K}^2$. I begyndelsestilstanden har både A og B temperaturen 400 K .

Maskinen arbejder således, at A afkøles, mens B opvarmes. Når A har nået temperaturen 1 K , standses maskinen, og vi regner med, at den netop er vendt tilbage til sin begyndelsestilstand på dette tidspunkt.

a) Find entropiændringen ΔS_A for legeme A. b) Find temperaturen af legeme B i sluttetilstanden. c) Idet maskinen ikke kan udveksle varme med omgivelserne, men kun med de to legemer, skal man beregne det arbejde, som er udført under processen.

4.14 Processen i en periodisk virkende, reversibel maskine kan afbildes som en lukket kurve i et entropi-temperatur diagram.

a) Vis, at det areal, kurven omslutter, er lig med summen af de varmemængder, som maskinen får tilført i en periode. b) Vis, at arealet også er lig med absolutværdien af det udførte arbejde. c) Afbild en Carnot-proces i et entropi-temperatur diagram og beregn virkningsgraden ud fra figurens parametre $(T_H, T_L, S_1, S_2, \dots)$.

4.15 To legemer med samme, konstante varmekapacitet, men ved forskellige begyndelsestemperaturer, bringes i indbyrdes termisk kontakt. Det antages, at forskellen ΔT mellem begyndelsestemperaturerne er meget lille i sammenligning med sluttemperaturen T_m . Beregn, hvor meget entropien er vokset, når termisk ligevægt er indtrådt.

Entropisætningen anvendt



R. Clausius.

5 Entropisætningen anvendt

Et af den klassiske termodynamiks fascinerende aspekter er, at den bygges op på grundsætninger, der kan formuleres kvalitativt, nemlig som umuligheden af en bestemt proces eller som umuligheden af et perpetuum mobile af en eller anden slags. Termodynamikkens 2. hovedsætning (entropisætningen) findes i forskellige udformninger. I helt grundlæggende spørgsmål er det naturligt at foretrække den mest fundamentale (og samtidig simpleste) formulering, men til kvantitativ behandling af konkrete problemer er det nyttigere at råde over en umiddelbart anvendelig ligning. En sådan vil blive præsenteret i det følgende.

Carnot's sætning gjorde det muligt at indføre en temperaturdefinition, der ikke refererer til noget bestemt stof eller til en bestemt type termometer. På grundlag heraf definerede vi en ny termodynamisk variabel, entropien S . S er defineret ved tilvækster, og den er derfor (i lighed med den indre energi) kun fastlagt på nær en additiv konstant. Vi gentager definitionen: når et system gennem en reversibel proces ved temperaturen T får tilført varmemængden $d'Q_{rev}$, så ændres dets entropi med

$$dS = \frac{d'Q_{rev}}{T}. \quad (5.1)$$

2. hovedsætning kan opfattes som et udsagn om entropien: *entropien S er en tilstandsfunktion, og entropien af et afsluttet system kan aldrig aftage.*

Som vi allerede har erfaret ved anvendelserne af 1. hovedsætning, er det et meget stærkt udsagn, når man om en størrelse X kan sige, at den er en tilstandsfunktion. Når vi ønsker at sammenligne et systems entropi i to forskellige tilstande 1 og 2, så ved vi, at forskellen $S_2 - S_1$ udelukkende afhænger af tilstandene selv og ikke af, hvordan man bringer systemet fra 1 til 2. Dersom man blot kan finde een måde, hvorpå man ved reversible processer kan komme fra 1 til 2, så kan $S_2 - S_1$ beregnes ved integration af ligning (5.1):

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{d'Q_{rev}}{T}. \quad (5.2)$$

Integralet skal forstås på den måde, at integrationen skal foretages langs denne reversible vej. I en række kommende eksempler skal vi se, hvordan beregningen kan forløbe i konkrete tilfælde.

Ser vi specielt på en kredsproces, må summen af systemets entropiændringer i de forskellige delprocesser være nul. Dette gælder, uanset om nogle af delprocesserne skulle være irreversible. Noget tilsvarende kan man ikke sige om eventuelle entropiændringer i systemets omgivelser.

For et *isoleret* system gælder, at hvis vi kan komme fra tilstanden 1 til tilstanden 2 ved en *reversibel* proces, så er $S_1 = S_2$. Hvis entropien nemlig voksede ved processen $1 \rightarrow 2$, så måtte den jo aftage ved processen $2 \rightarrow 1$, og det ville stride mod 2. hovedsætning i kombination med, at processen var forudsat at være reversibel, altså at kunne foretages i modsat retning.

Ligning (5.1) kan også skrives $d'Q_{rev} = TdS$. Hvis vi indsætter dette i den differentielle form af 1. hovedsætning, finder vi den fundamentale ligning for reversible processer:

$$dU = TdS + d'W_{rev}, \quad (5.3)$$

hvor vi med et indeks har understreget reversibiliteten i den betragtede ændring. I de mange tilfælde, hvor arbejdet udelukkende hidrører fra en rumfangsændring dV ved trykket p , har man:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{1}{T}pdV. \quad (5.4)$$

5.1 $C_p - C_V$

I dette og det følgende afsnit skal vi se eksempler på, hvordan kombinationen af 1. og 2. hovedsætning giver mulighed for at forudsige forskellige termodynamiske fænomener ud fra parametre, som kan synes mere umiddelbart tilgængelige, enten fordi de direkte kan måles (subsidiært findes i tabeller) eller fordi de kan afledes af en tilstandsligning for det pågældende system.

Som det første eksempel vil vi udtrykke varmekapacitetsforskellen $C_p - C_V$ for et eller andet stof (fast, flydende eller gasformigt) ved stoffets rumlige, isobare varmeudvidelseskoefficient

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5.5)$$

og dets isoterme kompressibilitet

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (5.6)$$

Vi vælger temperatur og rumfang som de bestemmende variable og har altså, at $S = S(T, V)$ og $U = U(T, V)$. Grundligningen (5.4) kan da skrives:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} dV. \quad (5.7)$$

Af denne ligning kan man aflæse, at

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (5.8)$$

og at

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\}. \quad (5.9)$$

Vi foretager nu nogle rent matematiske manipulationer: Den første af disse to ligninger differentieres partielt efter V (d. v. s. med T holdt konstant):

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}. \quad (5.10)$$

Den anden ligning differentieres partielt efter T :

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{1}{T} \left\{ \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right\} - \frac{1}{T^2} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\}. \quad (5.11)$$

Når en funktion af to variable differentieres en gang efter hver variabel, er det ligegyldigt, hvilken rækkefølge de to differentiationer foretages i. Derfor har man

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \quad (5.12)$$

og en tilsvarende ligning for de to 2. afledede af $U(T, V)$. Vi kan sætte ovenstående to udtryk lig med hinanden og finder herved relationen

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p. \quad (5.13)$$

Det var netop den relation vi tidligere savnede for at kunne beregne varmekapacitetsforskellen $C_p - C_V$, for hvilken vi fandt udtrykket

$$C_p - C_V = \left\{ p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (5.14)$$

Vi har nu:

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (5.15)$$

Hvis tilstandsligningen for det pågældende stof er kendt, kan alle størrelser på ligningens højre side beregnes.

Lad os overveje fortegnet for $C_p - C_V$. Rumudvidelseskoefficienten α_V er ikke altid positiv. I et tilfælde, hvor stoffet trækker sig sammen ved opvarmning ($\alpha_V < 0$), er det naturligt at forvente, at trykket vil aftage, hvis man forsøger at varme op ved konstant rumfang. Anden og tredje faktor i udtrykket vil derfor altid have samme fortegn, og hele produktet være positivt. Et mere sikkert argument kan man få ved en let omformning af ligning (5.15). Når p, V og T er indbyrdes forbundet gennem stoffets tilstandsligning: $f(p, V, T) = 0$, gælder der (se appendix A.1):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \alpha_V^{-1} \kappa = -1. \quad (5.16)$$

Ved at indføre dette i (5.15) får vi endelig det søgte resultat:

$$C_p - C_V = T \frac{\alpha_V^2}{\kappa} V. \quad (5.17)$$

Rumfanget bliver altid mindre, når trykket forøges. I modsat fald ville systemet være ustabilt. Derfor er κ positiv, og vi ser altså, at C_p altid er større end C_V .

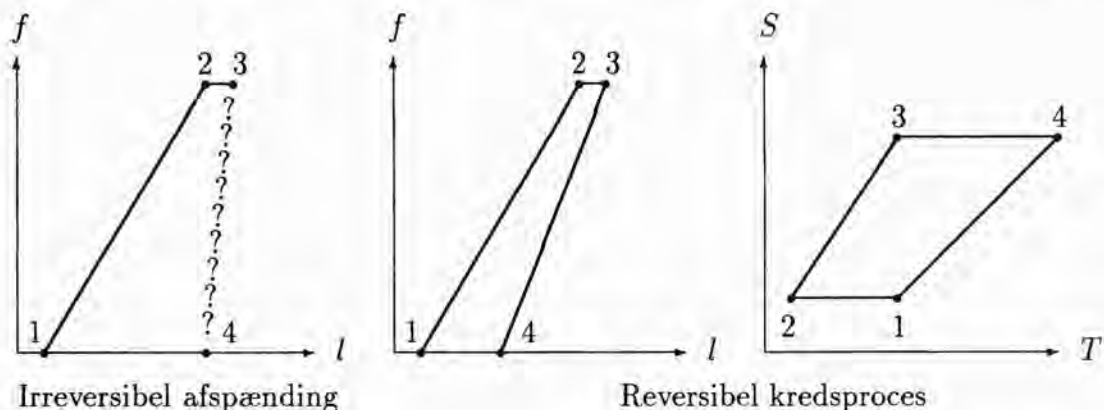
Opgave 5.1 Vis for en ideal gas, at U er uafhængig af V , og find $C_p - C_V$.

5.2 Reversibel elastisk udvidelse af en metaltråd

Som omtalt ved behandlingen af Edlunds forsøg, strækning og irreversibel afspænding af en metaltråd, giver 2. hovedsætning mulighed for at beregne eller, om man vil, forudsige den temperaturændring, som en reversibel strækning af tråden vil medføre. Vi vil benytte kredsprocesmetoden til beregningen, for samtidig at illustrere denne metodes stærke og svage sider.

Den betragtede kredsproces er vist i figur 5.1.

1 $\rightarrow$ 2: Tråden strækkes reversibelt fra længden l_1 ved, at kraften f forøges jævnt fra 0 til f_2 . Trådens forlængelse Δl er bestemt ved $f_2 = k\Delta l$,



Figur 5.1: Diagrammer for reversibel strækning og irreversibel eller reversibel afspænding af en metaltråd.

hvor k er fjederkonstanten. Processen $1 \rightarrow 2$ forudsættes at foregå hurtigt nok til at være adiabatisk (isentropisk), og lad os antage, at der sker et temperaturfald ΔT_s .

$2 \rightarrow 3$: Tråden modtager varme fra omgivelserne og udvider sig ved konstant f med stykket $\alpha_l l_1 \Delta T_s$. α_l er den lineære varmeudvidelseskoefficient.

$3 \rightarrow 4$: Tråden afspændes reversibelt og adiabatisk. Den vender ikke umiddelbart tilbage til den oprindelige længde l_1 , fordi der må ske en temperaturstigning ΔT_a under afspændingsprocessen (hvis temperaturen faldt under strækningen). Tråden er således forlænget med $\alpha_l l_1 \Delta T_a$ i forhold til udgangslængden.

$4 \rightarrow 1$: Tråden afgiver varme til omgivelserne og trækker sig sammen til længden l_1 .

Vi vil nu bruge 1. og 2. hovedsætning på denne kredsproces til at beregne temperaturændringen ΔT for en given forlængelse Δl . Man skal tænke sig Δl valgt så lille, at α_l og varmekapaciteten lc er uændrede under processen (c betyder varmekapacitet pr. længde).

Under kredsprocesen får tråden tilført arbejdet $\oint f dl$, som er lig med arealet af den trapezformede figur i $f - l$ diagrammet:

$$\Delta W_{rev} = f_2 \alpha_l l_1 (\Delta T_s + \Delta T_a) / 2. \quad (5.18)$$

Ifølge 1. hovedsætning er ΔW_{rev} lig med den samlede varmemængde, som

afgives under kredsprocessen. Denne er:

$$\Delta Q_{rev} = l_1 c (\Delta T_a - \Delta T_s), \quad (5.19)$$

og vi har altså, at

$$\Delta T_a - \Delta T_s = k \Delta l \alpha_l (\Delta T_s + \Delta T_a) / (2c). \quad (5.20)$$

Man bemærker, at forskellen mellem temperaturstigning og temperaturfald er af anden orden i tilvæksterne: den er en "meget lille" størrelse.

Ifølge 2. hovedsætning er den samlede entropitilvækst gennem kredsprocessen lig med nul. Der tilføres varme under processen $2 \rightarrow 3$ og afgives varme under processen $4 \rightarrow 1$. De tilsvarende to tilvækster i entropi beregnes af formelen (5.2), og man har:

$$\int_{T-\Delta T_s}^T \frac{l c dT}{T} + \int_{T+\Delta T_a}^T \frac{l c dT}{T} = 0 \quad (5.21)$$

Efter integration og forkortning fås

$$\ln \frac{T}{T - \Delta T_s} = \ln \frac{T + \Delta T_a}{T}. \quad (5.22)$$

Når de to logaritmer er ens, må de to brøker være ens. Efter forkortning med T rækkeudvikles den ene i den lille størrelse $\Delta T_s/T$:

$$1 + \frac{\Delta T_a}{T} = \left(1 - \frac{\Delta T_s}{T}\right)^{-1} \approx 1 + \frac{\Delta T_s}{T} + \left(\frac{\Delta T_s}{T}\right)^2. \quad (5.23)$$

Ved at ordne lidt om på leddene finder man

$$\Delta T_a - \Delta T_s \approx \frac{(\Delta T_s)^2}{T}. \quad (5.24)$$

Vi har nu to udtryk for $\Delta T_a - \Delta T_s$. Inden vi sætter de to lig med hinanden, gør vi en sidste tilnærmelse. Selv om beregningen tydeligt nok hviler på, at der er en forskel mellem ΔT_a og ΔT_s , så er forskellen så lille, at de to næsten er ens. Vi begår derfor en meget lille relativ fejl, hvis vi i deres sum erstatter den ene med den anden:

$$\Delta T_s + \Delta T_a \approx 2\Delta T_s \approx 2\Delta T_a. \quad (5.25)$$

Med denne tilnærmelse finder vi endelig

$$\frac{\alpha_l k}{c} \Delta l \Delta T_s \approx \frac{1}{T} \Delta T_s^2, \quad (5.26)$$

hvoraf vi får den søgte relation:

$$\frac{\Delta T_s}{\Delta l} \approx \frac{\alpha_l k}{c} T. \quad (5.27)$$

Hvis vi lader den elastiske udvidelse Δl gå mod nul, kan relationen også skrives

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l} \right)_s = -\frac{\alpha_l k}{c} T, \quad (5.28)$$

hvor der er indføjet et minustegn for at gøre udtrykket matematisk korrekt (vi antog jo oprindeligt, at et temperaturfald svarede til en positiv værdi af ΔT_s).

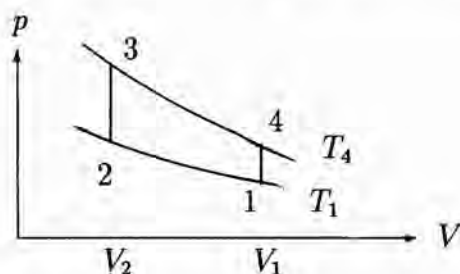
Vi ser altså, at når vi adiabatisk strækker en tråd af et materiale med positiv varmeudvidelseskoefficient, så sker der et temperaturfald. Det er, som om tråden prøver at modvirke strækningen ved at sænke sin temperatur og derved trække sig sammen. Termodynamikken kan derimod ikke svare på, om et givet stof under givne betingelser har negativ eller positiv varmeudvidelse, eller hvor stor denne er. Hertil kræves et detaljeret kendskab til vekselvirkningen mellem de atomer, som stoffet er opbygget af (kvantefysik), og til, hvordan disse kræfter giver sig til kende i stoffets makroskopiske egenskaber (statistisk fysik).

Det kan være nyttigt at gøre sig klart, hvad fysikken er i den gennemførte udregning. Vi har betragtet en kredsproces. 2. hovedsætning fortæller os, at entropitilførslen i anden delproces må være lig med entropiafgivelsen i den fjerde delproces. Da der er tilført et arbejde (i tilfældet $\alpha_l > 0$), må der afgives en varmemængde, som er større end den, der tilføres, ifølge 1. hovedsætning. Entropiændringerne er lige store, og varmemængderne kan da kun være forskellige, hvis der optræder en forskel i temperatur.

Opgave 5.2 Udled formelen (5.28) ved differentialregningsmetoden. (Vink: Beregningen af $C_p - C_v$ giver god vejledning).

5.3 Stirling-processen

Selv om Carnot-processen giver den højest opnåelige virkningsgrad, kan der ved udformning af en varmekraftmaskine være praktiske hensyn, der gør en



Figur 5.2: Stirlings kredsproces.

anden proces mere fordelagtig. En sådan anden mulighed, der har været foreslået, er Stirling-processen.

En Stirling-kredsproces er vist i figur 5.2. Den består af to isotermer, ved temperaturerne T_1 og T_4 , og to isochorer, ved rumfangene V_1 og V_2 . Vi tænker os den udført med en ideal gas, og den indre energi er da konstant langs enhver isotherm. Det medfører, at summen af tilført arbejde W og tilført varme Q er nul for de isoterme delprocesser. W og Q for de enkelte delprocesser beregnes ellers som vist tidligere, og tabel 5.1 er en oversigt over resultaterne.

De tilførte varmemængder er *positive* i delprocesserne $2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$. Lad os kalde deres sum ΣQ^+ . Virkningsgraden η defineres som forholdet mellem det leverede arbejde $|\Sigma W|$ og ΣQ^+ (idet den afgivne varme anses for tabt). Ved indsættelse finder man:

$$\eta = \frac{\eta_i}{1 + x}, \quad (5.29)$$

hvor

$$x = \frac{C_V}{R} \frac{\eta_i}{\ln(V_1/V_2)}, \quad (5.30)$$

og hvor η_i er virkningsgraden for en ideel Carnot-maskine:

$$\eta_i = 1 - \frac{T_1}{T_4}. \quad (5.31)$$

For at få en virkningsgrad nær den ideelle skal man åbenbart tilstræbe at gøre x lille i forhold til 1. Selv om man vælger at arbejde med en gas med den mindst mulige varmekapacitet, en enatomig gas, og et kompressionsforhold over 10, bliver x kun lidt mindre end η_i . Hvis man arbejder mellem to temperaturer, som ikke er drastisk forskellige, så er η_i i sig selv lille, og i det

Delproces	W	Q
$1 \rightarrow 2$	$RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$	$-W_{12}$
$2 \rightarrow 3$	0	$C_V(T_4 - T_1)$
$3 \rightarrow 4$	$-RT_4 \ln \frac{V_1}{V_2}$	$-W_{34}$
$4 \rightarrow 1$	0	$-C_V(T_4 - T_1)$

Tabel 5.1: Tilført arbejde og varme i Stirling-proces

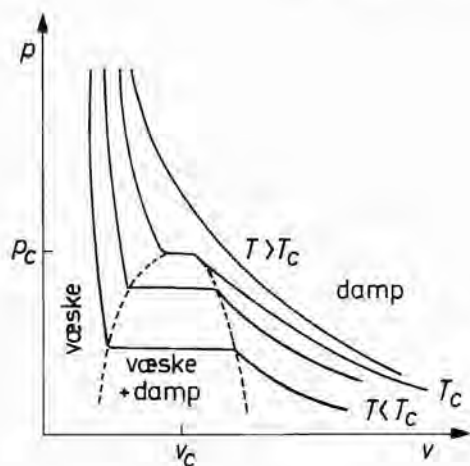
tilfælde bliver afvigelsen fra idealitet af mindre betydning. I princippet har man imidlertid en mulighed for at reducere x helt til nul. Den ligger i at opmagasinere den varme, der afgives under afkølingen $4 \rightarrow 1$, og bruge den til at foretage opvarmningen $2 \rightarrow 3$.

Opgave 5.3 Gennemfør en tilsvarende beregning for en kredsproces, der er sammensat af to isotermer og to isobarer (Ericsson-proces).

5.4 Kondensation af en gas. Kritisk punkt

Figur 5.3 viser de karakteristiske træk ved eksperimentelle isotermer for en gas. Ved høje temperaturer og lave tætheder kan de beskrives som hyperbler ($pV = \text{konstant}$), men figuren viser især det område, hvor der er afvigelser fra den ideale gaslov.

Isotermerne falder klart i to grupper adskilt af isotermerne ved den *kritiske temperatur* T_c . Når gassen sammentrykkes isotermt ved en temperatur, der er lavere end T_c , sker der fra et vist rumfang V_g en *faseovergang* fra den gasformige til den flydende tilstandsform (fase). Når fortætningen af gassen er begyndt, fører yderligere sammenpresning ikke til nogen trykstigning, førend man når ned til det rumfang V_l , hvor hele den tilstedeværende gasmængde er fortættet. Herefter stiger trykket brat. Langs isoterms vandrette stykke, hvor trykket er konstant, er væsken og dens mættede damp i termisk ligevægt. Den brøkdel af gasmængden, som er fortættet,



Figur 5.3: Isothermer for en virkelig gas. Ved temperaturer under den kritiske kan gassen kondenseres. Under den punkterede kurve er der både væske og damp tilstede.

x_l , afhænger lineært af rumfanget V :

$$x_l = \frac{V_g - V}{V_g - V_l}. \quad (5.32)$$

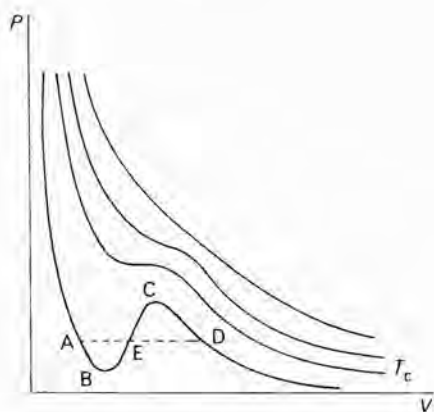
Forskellen $V_g - V_l$ formindskes med stigende temperatur. Ved den kritiske temperatur er $V_g = V_l$. Her sker der altså ingen ændring i massetæthed eller molekyltæthed, når mættet damp bliver til væske. Det bemærkes, at isothermen ved T_c har en vandret vendetangent i det kritiske punkt (V_c, p_c) .

For $T > T_c$ kan gassen ikke kondenseres til væske.

Van der Waals' tilstandsligning

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (5.33)$$

kan bruges til en kvalitativ beskrivelse af denne opførsel. Figur 5.4 viser stærkt skematiseret forløbet af van der Waals gassens isothermer. Isothermen ved den laveste temperatur har både et minimum B og et maksimum C. Intet punkt på kurven fra B til C er mekanisk stabilt (en formindskelse af rumfanget fører til et formindsket tryk), og kurvestykket BEC svarer derfor ikke til fysisk realiserbare tilstande.



Figur 5.4: Isothermer for en van der Waals' gas. Tilstandene mellem B og C kan ikke realiseres fysisk, da de er ustabile. Den punkterede, vandrette linie er et forsøg på at beskrive den virkelige opførsel under kondensationen.

Det vandrette liniestykke AD svarer til systemets reelle opførsel under gassens kondensation. Ifølge termodynamikken skal AD placeres således, at figuren ABE har samme areal som figuren ECD ("Maxwells konstruktion").

I det kritiske punkt har isothermen en vandret vendetangent. Betingelserne herfor er:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0 \quad \text{og} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = 0. \quad (5.34)$$

Heraf kan man finde de kritiske parametre:

$$V_{m,c} = 3b; \quad T_c = \frac{8a}{27bR}; \quad p_c = \frac{a}{27b^2}. \quad (5.35)$$

Måles alle tre størrelser, kan man afprøve teorien, idet der er tre ligninger til bestemmelse af de to konstanter a og b . Ligningerne forudsiger f. eks., at det dimensionsløse forhold

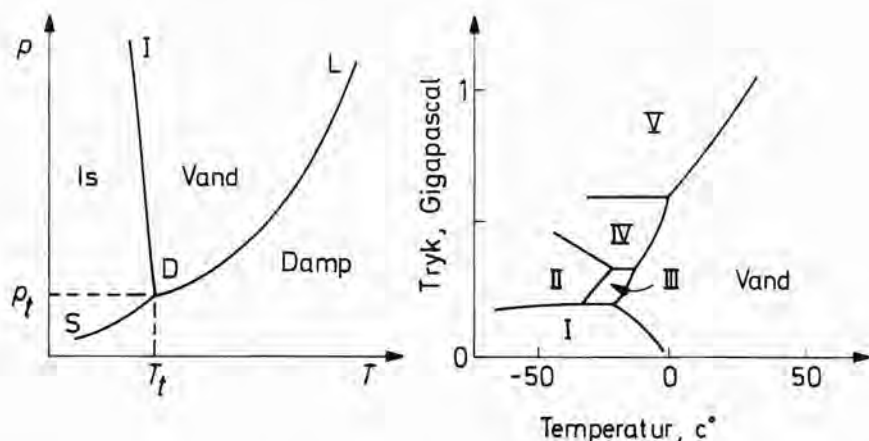
$$\frac{RT_c}{p_c V_{m,c}} = \frac{8}{3} \approx 2,67. \quad (5.36)$$

er ens for alle stoffer, der følger en van der Waals ligning, uanset værdierne af a og b . Eksperimentelt finder man for H_2 og He ca. 3,07, for N_2 og O_2 ca 3,42.

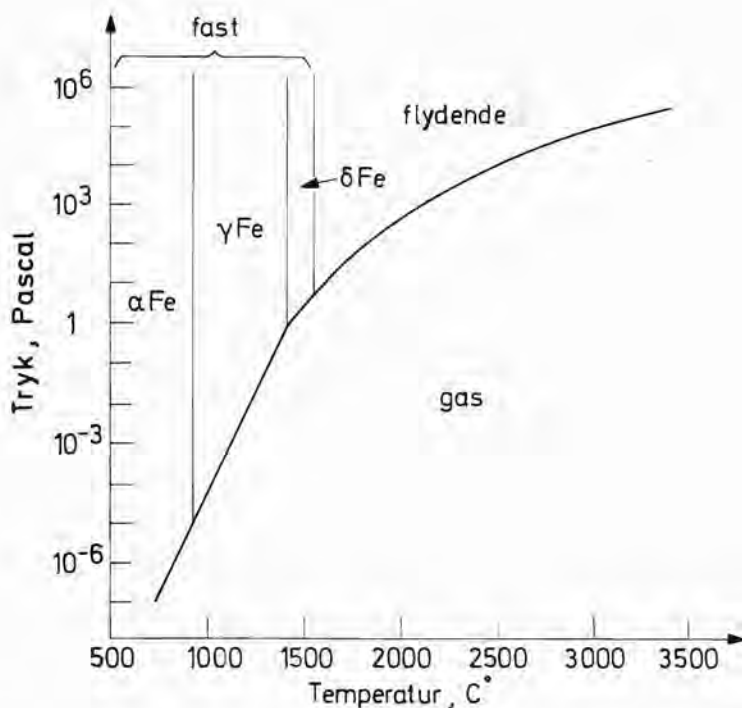
Opgave 5.4 Bevis ligningerne (5.35) og (5.36).

5.5 Nogle tilstandsdiagrammer

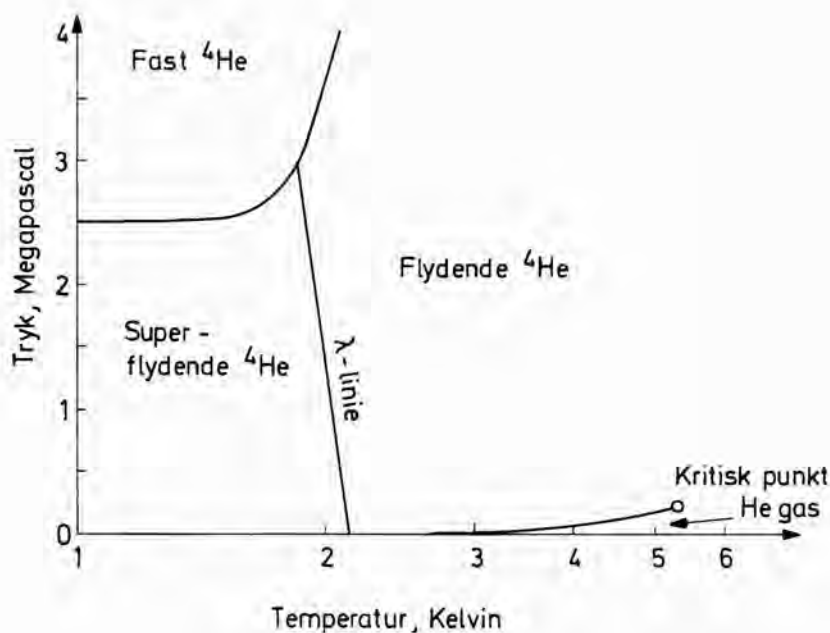
Et tilstands- eller fasediagram for et stof er en grafisk fremstilling af de værdier af intensive variable, hvor to eller tre faser af stoffet er i ligevægt med hinanden. I dette afsnit gengives kun $p - T$ diagrammer for et antal rene stoffer (vand, jern, helium), men det understreges, at andre intensive variable kan påvirke eller fremkalde faseovergange. Særligt vigtige er koncentrationen af de forskellige komponenter i en kemisk blanding samt elektriske og magnetiske felter. Iøvrigt henvises til figurteksterne.



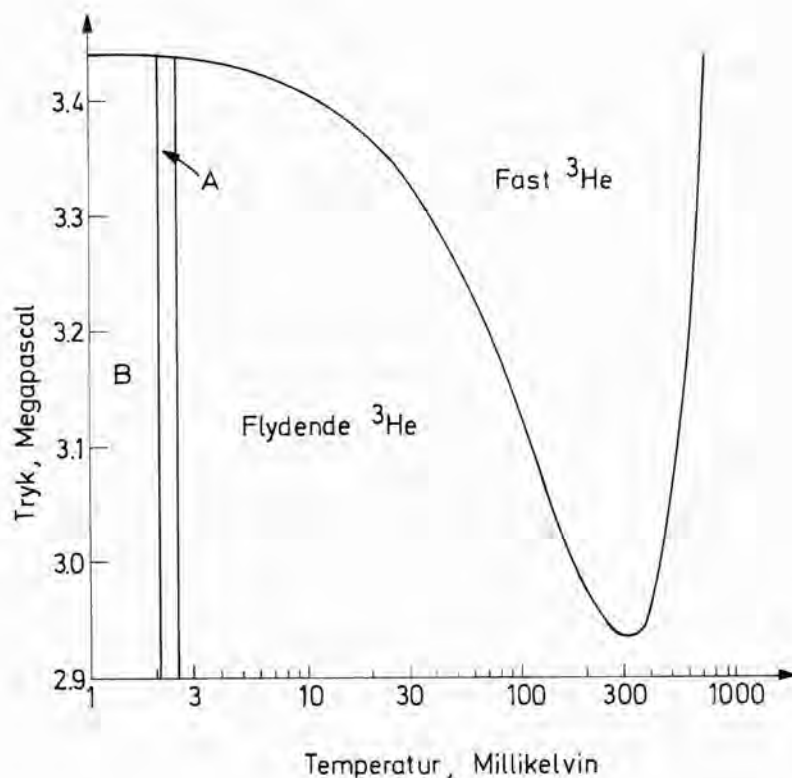
Figur 5.5: Fasediagram for vand, tilvenstre skematisk ved forholdsvis lave tryk. DL er damptrykskurven, som skiller væskefasen fra gasfasen; den fortsætter ud til det kritiske punkt ved 374°C . DI viser smeltepunktets afhængighed af tryk. For næsten alle andre stoffer har smeltepunktskurven positiv hældning. DS viser damptrykket over is. I triplepunktet D er der ligevægt mellem den faste, den flydende og den gasformige fase. Det definerer en bestemt temperatur (og et bestemt tryk) og bruges derfor til at fastlægge temperaturenheden 1 Kelvin. Se iøvrigt opgaven om vandets frysepunkt i næste afsnit. I diagrammet for høje tryk markerer romertallene forskellige strukturer af is.



Figur 5.6: Fasediagram for jern, delvist på basis af teoretiske ekstrapolationer. α Fe, γ Fe og δ Fe betegner forskellige krystalstrukturer af fast jern. Ved temperaturer under 769°C befinder α Fe sig som bekendt i en stærkt magnetisk fase (ikke vist). 1 bar = 100 kPa er omtrent atmosfæretryk.



Figur 5.7: Fasediagram for ^4He (den almindeligt forekommende heliumisotop). Modsat alle andre stoffer kan helium ikke bringes på fast form ved afkøling langs damptrykskurven; der skal et tryk på mindst 25 atm $\approx 2,5\text{MPa}$ til. Ved lavere temperaturer end λ -linien er væsken i en superflydende tilstand (liquid He II), hvor gnidningsmodstanden er nul, og hvor varmeledningsevnen er uendeligt stor.



Figur 5.8: Fasediagram for ^3He , ved tryk mellem 2,9 og 3,5 MPa. Ved temperaturer under 300 mK er smeltepunktscurvens hældning negativ, ligesom for vand, men i dette tilfælde ligger den faste fase øverst, eller på "den varme side" af kurven, jvnfr. afsnittet om Clapeyron's ligning. "A" og "B" markerer to superflydende faser. Der er stærke, endda kvalitative, forskelle mellem ^3He og ^4He , som har kvantemekaniske årsager.

5.6 Clapeyron's ligning

Vi skal nu benytte Carnot's sætning til at udlede en vigtig ligning, der handler om ligevægten mellem to faser af et stof. Figur 5.9 (a) viser skematisk damptrykskurven for en væske. I ethvert punkt langs kurven er væsken i termodynamisk ligevægt med sin mættede damp. Clapeyrans ligning giver damptrykskurvens hældning dp/dT ved trykket p , udtrykt ved temperaturen T , den molare fordampningsvarme L og forskellen mellem det molare rumfang V_g af den mættede damp og det molare rumfang V_l af væsken.

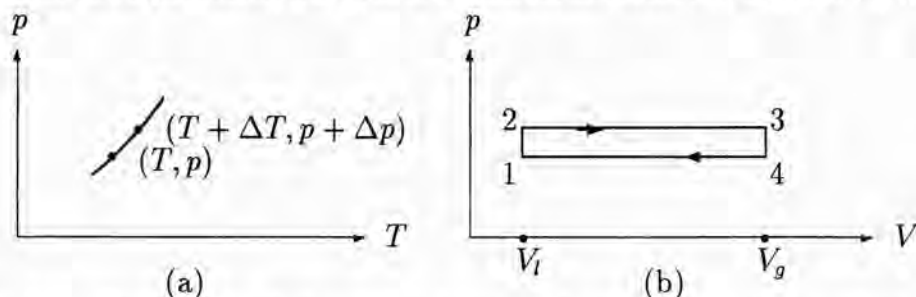
Vi tænker os en mængde ν af væsken indesluttet i en cylinder med stempel og udfører den reversible kredsproces, som er illustreret i figur 5.9 (b).

I begyndelsestilstanden 1 rummer cylinderen udelukkende væske, og den befinder sig netop på damptrykskurven, i punktet (T, p) . Vi opvarmer væsken til temperaturen $T + \Delta T$ langs damptrykskurven, d. v. s. at vi tilpasser det ydre tryk på stemplet således, at damptrykskurven følges. Den tilførte varmemængde må være proportional med ΔT .

Fra tilstanden 2 bringes væsken til at fordampe ved den konstante temperatur $T + \Delta T$ ved at stemplet langsomt trækkes ud, samtidigt med at der tilføres varme. Så længe der er væske tilbage i cylinderen, er trykket $p + \Delta p$ lig med damptrykket svarende til temperaturen $T + \Delta T$. Processen standses i 3, hvor den sidste rest væske netop er fordampet. Under processen $2 \rightarrow 3$ skal der tilføres fordampningsvarmen νL .

Dampen afkøles nu, idet damptrykskurven atter følges, indtil den i 4 antager samme tryk og temperatur som i begyndelsen. Herefter trykkes stemplet langsomt ind, og dampen fortættes ved konstant temperatur og tryk under afgivelse af "fortætningsvarme".

Under kredsprocessen har stoffet i cylinderen leveret et arbejde $|W|$, som



Figur 5.9: Beregning af damptrykskurvens hældning: (a) damptryk som funktion af temperatur, (b) en tænkt kredsproces

er lig med arealet af den lukkede figur i $p - V$ diagrammet:

$$|W| = (\nu V_g - \nu V_l) \Delta p \quad (5.37)$$

Den samlede tilførte varmemængde er en sum af to bidrag, hvoraf det første er proportionalt med ΔT , og det andet, νL , er uafhængigt af ΔT . Idet vi vil lade ΔT gå mod nul, bliver det førstnævnte bidrag forsvindende, så den varmemængde, der er tilført fra det varme reservoir, bliver $Q = \nu L$.

Virkningsgraden af vores system, betragtet som en ideel maskine, bliver

$$\eta = \frac{(T + \Delta T) - T}{T + \Delta T} = \frac{\Delta T}{T + \Delta T} \approx \frac{\Delta T}{T}. \quad (5.38)$$

Vi sætter denne lig med $|W|/Q$:

$$\frac{(\nu V_g - \nu V_l) \Delta p}{\nu L} = \frac{\Delta T}{T} \quad (5.39)$$

og finder så, idet vi lader ΔT gå mod nul, Clapeyron's ligning:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_g - V_l)}. \quad (5.40)$$

For fuldstændighedens skyld bemærkes, at der i ovenstående udledning er gjort flere tilnærmelser end udtrykkeligt nævnt, idet vi har set bort fra, at rumfangene og fordampningsvarmen afhænger af temperaturen. Det viser sig imidlertid, at de tilhørende bidrag er uden betydning i grænsen $\Delta T \rightarrow 0$.

Da fordampningen som vist ovenfor kan gennemføres som en reversibel proces ved den konstante temperatur T , er det let at beregne entropiforskellen mellem den mættede damp og væsken:

$$S_g - S_l = \int_l^g \frac{dQ}{T} = \frac{L}{T}. \quad (5.41)$$

Clapeyrons ligning kan da også skrives:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_g - S_l}{V_g - V_l}. \quad (5.42)$$

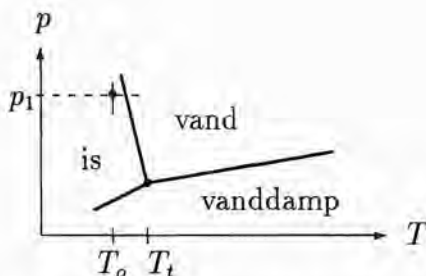
I denne form er ligningen mere indbydende for teoretiske overvejelser, idet entropien i nogle tilfælde lader sig beregne ved hjælp af kvantefysik og statistisk mekanik.

Clapeyrons ligning kan anvendes på enhver faseovergang, der er ledsaget af en diskontinuert ændring i stoffets entropi og rumfang, således også på sublimation (fordampning fra den faste fase) og på smeltning.

Et interessant eksempel er isens smeltepunktskurve. Den flydende fase af et stof har næsten altid højere entropi end den faste, og i så tilfælde har dp/dT samme fortegn som forskellen $V_l - V_s$ mellem de molare rumfang af stoffet på henholdsvis flydende (l) og fast (s) form. Is trækker sig sammen ved smeltning, så $V_l - V_s$ er negativ, og i overensstemmelse hermed har smeltepunktskurven negativ hældning (under sædvanlige trykforhold). Dette kan demonstreres ved følgende forsøg: En løkke af tynd ståltråd lægges omkring en isblok, hvis temperatur er nær ved smeltepunktet. Et tungt lod ophænges i løkken. Lige under tråden vil isen smelte, fordi smeltepunktet her er lavere end den herskende temperatur. Ovenover tråden kan smeltevandet fryse igen, og tråden "skærer" sig derfor igennem blokken, uden at denne deles. Effekten har betydning for en gletschers bevægelse over et uregelmæssigt underlag. Den hævdes også at hjælpe skøjteløbere; man kan prøve at gøre et overslag, når man har beregnet smeltepunktskurvens hældning i nedenstående opgave.

Et andet eksempel på en smeltepunktskurve med negativ hældning findes i fasediagrammet for ^3He . Helium er som bekendt en inaktiv gas, og bindingskræfterne mellem heliumatomer er meget svage. Helium bliver derfor først flydende ved temperaturer på nogle få Kelvin, og det bliver kun fast, hvis det underkastes et tryk på mindst ca. 30 atm (^3He , for ^4He noget lavere). Her har den faste fase altså et mindre rumfang end den flydende, i lighed med de fleste andre stoffer. Ved temperaturer under 0,3 K har fast ^3He imidlertid højere entropi end flydende ^3He , og Clapeyrons ligning viser da, at smeltepunktskurven må have negativ hældning, hvilket også stemmer med erfaringen. I dette tilfælde har man altså det paradoksale forhold, at det flydende stof *størkner*, når der tilføres varme!

Opgave 5.6 Vandets frysepunkt Ved triplepunktet for vand er is, vand og vanddamp i ligevægt (figur 5.10). Temperaturenheden $1\text{K} = 1$ Kelvin er defineret ved, at triplepunktet for rent vand har fået tillagt temperaturen $T_t = 273,16\text{ K}$. Det hertil svarende tryk er $p_t = 611,3\text{ Pa}$. Ved triplepunktet er det specifikke volumen for is $1,0908\text{ cm}^3/\text{g}$, for vand $1,0001\text{ cm}^3/\text{g}$. Isens specifikke smeltevarme (forskellen mellem den specifikke enthalpi af vand og af is) er $333,4\text{ J/g}$.



Figur 5.10: Vands fasediagram omkring triplepunktet (skematisk)

1. Brug Clapeyrons ligning til for rent vand at finde smeltepunktets hældning nær T_t .
2. Find frysepunktet T_f for rent vand ved atmosfæretryk 101,3 kPa.
3. Celsiusskalaens nulpunkt 0°C er *defineret* som $T_0 = T_t - 10\text{mK}$ (exakt). Hvorfor falder T_f ikke sammen med T_0 ?

Kommentar til 3): Ovenstående definition af T_0 er fastlagt således, at den er i bedst mulig overensstemmelse med en tidligere definition af 0°C som frysepunktet af vand, der ved atmosfæretryk er *mættet med opløst luft*. Den opløste luft sænker det rene vands frysepunkt med yderligere 2,5 mK.

5.7 En gas af fotoner

Ethvert legeme udsender og absorberer varmestråling. Det sker i form af fotoner, som er kvanter af elektromagnetisk stråling. En foton kan betragtes som en partikel med energien $h\nu$ og impulsen $h\nu/c$, hvor h er Planck's konstant, ν er frekvensen, og c er lyshastigheden.

I dette afsnit skal vi finde tilstandsligningen for en gas af fotoner, som vi tænker os indesluttet i en lukket beholder med variabelt rumfang. Beholderens vægge skal have samme temperatur overalt. Strålingen i hulrummet er i termisk ligevægt med væggene. Ligevægten må svare til en vis tæthed af fotoner i rummet foran væggen. Selv om vi ændrer rumfanget V , må tætheden n af partikler være konstant, hvis temperaturen holdes konstant. Vi har altså at gøre med en gas, hvor det samlede antal partikler N ved konstant temperatur er proportionalt med rumfanget: $N = nV$. Noget tilsvarende gælder for den samlede energi U , så den rumlige energitæthed

$u = U/V$ bliver uafhængig af V og kan kun afhænge af temperaturen T . u er lig med partikeltætheden ganget med partiklernes middelenergi:

$$u = n\bar{\epsilon} = n\overline{h\nu}. \quad (5.43)$$

Trykket p kommer af, at partiklernes *impuls* ændres ved refleksion fra væggene. I kapitel 2 har vi udledt udtrykket

$$p = \frac{1}{3}nmv^2 = \frac{1}{3}n \cdot (mv) \cdot v$$

for trykket af en gas af klassiske partikler. Lad os her indsætte fotonernes impuls og hastighed:

$$p = \frac{1}{3}n \cdot \frac{h\nu}{c} \cdot c = \frac{1}{3}nh\nu = \frac{1}{3}u. \quad (5.44)$$

Vi søger nu sammenhængen mellem p og T . Tidligere i dette kapitel har vi udledt den vigtige ligning:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (5.45)$$

I fotongassen er $U = uV$. Ved differentiation heraf fås:

$$u = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (5.46)$$

Da V ikke har nogen indflydelse på p og T , og da $u = 3p$, fører dette til differentialligningen

$$\frac{dp}{p} = 4 \frac{dT}{T}, \quad (5.47)$$

som har løsningen

$$p = bT^4, \quad (5.48)$$

hvor b er en konstant. Hermed har vi fundet fotongassens tilstandsligning. V kan variere uafhængigt af p og T , men bestemmer den samlede energi U :

$$U = uV = 3bVT^4. \quad (5.49)$$

Vi skal vende tilbage til hulrumsstrålingen i kapitlet om statistisk fysik.

5.8 Opgaver til kapitel 5

opgaver med nummer lavere end 11 findes ved de enkelte afsnit

5.11 Beregn $C_p - C_V$ og $\gamma = C_p/C_V$ for en ideal, enatomig gas, for ethylether ($\kappa = 14,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$) og for bly ($\kappa = 0,22 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$). De øvrige nødvendige data findes i tabel 3.1.

5.12 Tilstandsligningen for et gummibånd med længden l er i et område $l > l_0$, som indeholder $l = 2l_0$, og for alle temperaturer, som kommer i betragtning i det følgende:

$$f = aT \left\{ \frac{l}{l_0} - \left(\frac{l_0}{l} \right)^2 \right\}, \quad (5.50)$$

hvor f er (stræknings)kraften, T er temperaturen, og a og l_0 er konstanter. Alle processer i det følgende tænkes at være reversible.

a) Find arbejdet, energiændringen og den tilførte varme ved en proces, hvor båndet forlænges isotermt fra l_0 til $2l_0$.

b) Find arbejdet ved en varmeisoleret (adiabatisk) udvidelse fra længden l_0 ved temperaturen T_0 til længden $2l_0$ under den forudsætning, at varmekapaciteten ved konstant længde, c_l , er konstant.

5.13 Reducerede variable. Van der Waals' tilstandsligning kan skrives på en universel form, altså uden de stofafhængige parametre a og b , hvis man indfører de dimensionsløse, reducerede variable:

$$p_r = \frac{p}{p_c}, \quad T_r = \frac{T}{T_c}, \quad \text{og} \quad V_r = \frac{V}{V_c},$$

Find denne form.

5.14 Hvis man arbejder med p og V som bestemmende variable, kan dS udtrykkes ved:

$$T dS = \frac{C_V}{\alpha_V V} (V \kappa dp + \gamma dV), \quad (5.51)$$

hvor α_V , κ og γ har samme betydninger som i teksten. Bevis denne ligning.

5.15 Foruden den isoterme kompressibilitet κ kan man definere en adiabatisk, eller isentrop, kompressibilitet κ_S . Vis, at der gælder:

$$\kappa = \gamma \kappa_S = -\gamma \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S. \quad (5.52)$$

5.16 En Carnot-maskine arbejder mellem temperaturerne T_H og T_L med et stof, der har tilstandsligningen $p = bT^4 = u/3$, hvor u er tætheden af indre energi, $u = U/V$, og b er en konstant. a) Vis, at ligningen for hver af de isentrope dele af kredsprocessen er $VT^3 = \text{konstant}$. b) Tegn herefter et p, V diagram for processen. c) Beregn den optagne og den afgivne varmemængde, henholdsvis Q_H og Q_L , og vis, at $Q_H/Q_L = T_H/T_L$.

Den benyttede gas er en fotongas, altså den elektromagnetiske stråling i et hulrum.

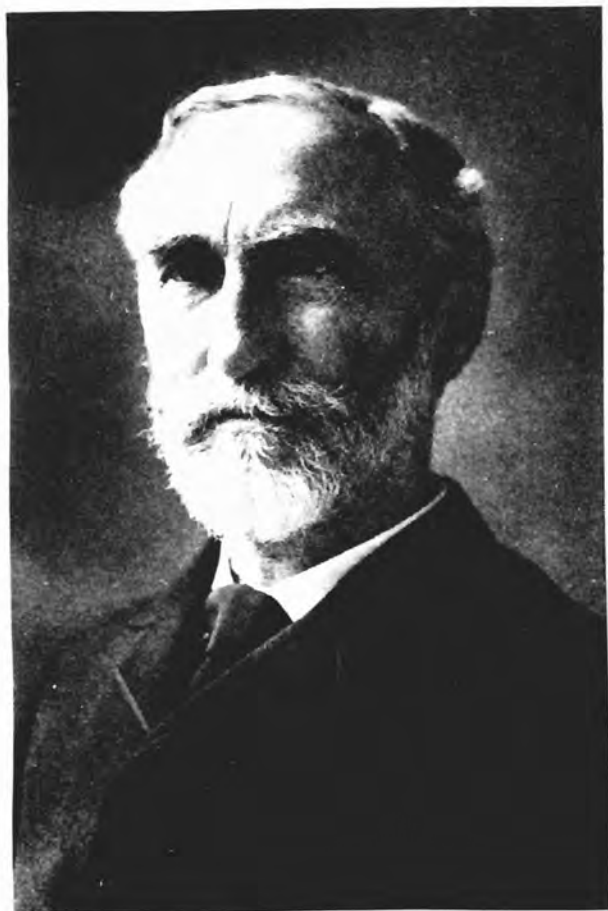
5.17 En væske har damptrykket p_1 ved temperaturen T_1 . Vi gør følgende antagelser: (i) p_1 er så lavt, at dampen kan betragtes som en ideal gas, (ii) væskens rumfang er forsvindende i forhold til rumfanget af en tilsvarende mængde damp, og (iii) fordampningsentalpien L er konstant.

Vis, at med disse tilnærmelser bliver damptrykskurvens ligning:

$$p = p_1 \exp\left(\frac{L}{RT_1}\right) \exp\left(-\frac{L}{RT}\right). \quad (5.53)$$

Damptrykket bliver med andre ord proportionalt med faktoren $\exp(-\frac{h_1}{kT_1})$, hvor h_1 betyder fordampningsentalpien af det enkelte molekyle.

De thermodynamiske potentialer



Josiah Willard Gibbs (1839 - 1903)

6 De termodynamiske potentialer

I det foregående har man set, at samme termodynamiske problem kan behandles enten ved betragtning af en kredsproces eller ved at regne med differentialer. De to metoder fører til ækvivalente fysiske resultater (ellers har man regnet forkert) og kan også matematisk føres over i hinanden: man kan anvende kredsprocesbetragtningen på en infinitesimal proces, og man kan behandle en endelig (d. v. s. ikke-infinitesimal) kredsproces ved at integrere de nødvendige differentialer.

I dette kapitel skal vi se på nogle langt vigtigere matematiske omformuleringer af teorien. Formålet er, i visse typiske situationer, at få hovedsætningerne udtrykt på den mest elegante form.

Vi vil komme til at møde to nye *termodynamiske potentialer*, F og G , i tilgift til de allerede kendte, U og H . Som resultater vil vi finde et sæt nyttige termodynamiske relationer, Maxwell-relationerne, og et sæt betingelser for termodynamisk ligevægt. Som eksempler skal vi se en ny og mere tilfredsstillende udledning af Clapeyrons ligning og beregne Joule-Thomson koefficienten for en gas ud fra dens tilstandsligning.

Vi indskrænker os til tilfælde, hvor der kun forekommer arbejdsbidrag af formen $-p dV$, og ser i første omgang kun på reversible processer.

6.1 Den indre energi U

For en reversibel differentiell proces har vi

$$dU = T dS - p dV. \quad (6.1)$$

dU er et fuldstændigt differential af en funktion af de to tilstandsvariable S og V . Af (6.1) ser vi direkte:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V; \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (6.2)$$

Ved endnu en differentiation af disse to efter henholdsvis V og S får vi en *Maxwell-relation*:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V. \quad (6.3)$$

Hele denne procedure kaldes en krydsdifferentiation af differentialet (6.1).

Ligningen (6.1) er tydeligt nok særligt bekvem i et problem, hvor S og V er blandt de egentlige variable, altså de variable, som vi har fysisk kontrol over. Hvis S og V holdes konstante for et system, hvor U ikke afhænger af andre parametre, kan vi uden videre se, at U også er konstant, $dU = 0$.

I beregningen af $C_p - C_v$, (afsnit 5.1) hvor vi skiftevis opererede med variabelsættene T, V og T, p , så vi, hvordan (6.1) også kan bruges for andre fysiske variable.

6.2 Enthalpien H

Enthalpien er blevet defineret som

$$H = U + pV. \quad (6.4)$$

Dens differential er $dH = dU + p dV + V dp$, som ved indsættelse af dU giver:

$$dH = T dS + V dp. \quad (6.5)$$

Man ser, at enthalpien er den karakteristiske funktion eller det termodynamiske potential, der hører til de variable S og p .

Enthalpien blev indført som en funktion, hvis ændringer kunne angive varmetoninger i processer, der foregår ved konstant tryk. Tænk f. eks. på en klump fast vand, som ved atmosfæretryk opvarmes til smeltepunktet, smeltes, opvarmes til kogepunktet, fordampes og opvarmes yderligere. Regnskabet over tilførte varmemængder vil være et regnskab over tilvækster i enthalpi. Netop dette regnskab kan findes i termodynamiske tabeller.

Ved en isobar proces, der tillige er adiabatisk, er H konstant, $dH = 0$.

I analogi med behandlingen af den indre energi finder vi af dH :

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p; \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S. \quad (6.6)$$

Og krydsdifferentiation giver en anden Maxwell-relation:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p. \quad (6.7)$$

Af hensyn til det følgende skal vi se nærmere på den matematiske proces, hvorved vi foretager overgangen fra U til H . Den kaldes i matematikken en *Legendre transformation*.

I lidt mere generelle vendinger kan den beskrives således: Vi har en funktion y af en variabel x , $y = y(x)$. Vi ønsker at beskrive problemet ved hjælp af en anden variabel p , givet ved

$$p = \frac{dy}{dx} = y'(x). \quad (6.8)$$

Lad os regne med, at vi af denne ligning kan finde x som funktion af p : $x = x(p)$. En nærliggende mulighed for at transformere problemet ville nu være at indsætte $x(p)$ i udtrykket for y , så vi fik y som funktion af p : $y = y(x(p))$. Ved en sådan fremgangsmåde ville vi imidlertid have tabt en del af vores information om problemet, fordi de eventuelle led i y , som ikke afhænger af x (men måske af andre interessante parametre), er faldet bort ved differentiationen (6.8). En bedre mulighed er at gå over til funktionen

$$z = y - px = y(x(p)) - px(p), \quad (6.9)$$

som har differentialet

$$dz = dy - p dx - x dp = -x dp, \quad (6.10)$$

idet $dy = y'(x) dx = p dx$.

Legendre-transformationen består altså i at erstatte x som variabel med $p = dy/dx$ og funktionen y med $z = y - px$.

Lad os nu prøve at Legendre-transformere z . Ifølge (6.10) er $dz/dp = -x$, og den transformerede funktion y_1 er da:

$$y_1 = z - p \frac{dz}{dp} = z + px = y. \quad (6.11)$$

Legendre-transformationen anvendt to gange efter hinanden giver altså den identiske transformation. Vi har bevaret alle informationer om problemet.

For at Legendre-transformere U med hensyn til rumfanget V skal vi et øjeblik se bort fra U 's afhængighed af S og forestille os, at U udelukkende afhænger af V : $U = U(V)$. Vi har så $dU/dV = -p$, og den transformerede funktion bliver $U - (-p)V = H$.

6.3 (Helmholtz') frie energi F

I differentialerne af både U og H har vi entropien stående som variabel. I eksperimenter er entropien en vanskelig størrelse at kontrollere, og det er langt mere almindeligt at det er temperaturen, der styres.

Den første af ligningerne (6.2) viser, at en Legendre-transformation af U med hensyn til entropien S vil give os det, vi ønsker, en tilstandsfunktion med T som variabel i stedet for S . Vi definerer følgelig *den frie energi* F efter opskriften i det foregående afsnit:

$$F = U - TS. \quad (6.12)$$

Differentialet af F bliver efter udregning:

$$dF = -S dT - p dV, \quad (6.13)$$

og vi aflæser straks ligningerne:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V; \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (6.14)$$

Krydsdifferentiation af (6.13) giver en tredje Maxwell-relation:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (6.15)$$

Man ser af (6.13), at ved isoterme processer er ændringer i F lig med det udførte arbejde. F giver med andre ord et mål for det arbejde, som systemet kan levere ved konstant temperatur. I den statistiske fysik viser det sig at F er den tilstandsfunktion, som det er lettest at beregne ud fra systemets mikroskopiske opbygning. F spiller derfor en vigtig rolle i den teoretiske fysik, når man prøver at forudsige et stofs fænomenologiske egenskaber på grundlag af dets atomare struktur.

F er konstant i processer, hvor man holder både temperatur og rumfang konstante, $dF = 0$. Dette kan f. eks. lade sig gøre ved et stofs triplepunkt. Her er trykket konstant, og det er da let at undgå, at beholderens rumfang ændrer sig.

Den frie energi har også standardsymbolet A . A bruges især i kemisk litteratur.

6.4 Gibbs-funktionen G

Hvis man vil behandle en ligevægt mellem to faser af det samme stof, som f. eks. en væske i ligevægt med sin mættede damp, er man i en situation, hvor temperatur og tryk er konstante, hvor altså T og p er de kontrollerede variable. En tilstandsfunktion, der egner sig for opgaver af denne type, kan man få ved en Legendre-transformation af H med hensyn til S . Det fremkomne termodynamiske potential G kaldes Gibbs' frie energi eller blot Gibbs-funktionen. Den er defineret ved:

$$G = H - TS, \quad (6.16)$$

og dens differential er

$$dG = -S dT + V dp. \quad (6.17)$$

Der gælder altså:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T, \quad (6.18)$$

og en fjerde Maxwell-relation:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (6.19)$$

Af udtrykket for dG kan man se, at Gibbs-funktionen har den egenskab, at den er konstant, hvis hverken T eller p ændrer sig.

Lad os vende tilbage til det lige nævnte eksempel med en væske i ligevægt med sin mættede damp og forestille os den indesluttet i en cylinder med stempel. Cylinderen anbringes i en termostat, så temperaturen kan holdes konstant (når blot vi arbejder langsomt nok). Ved at flytte stemplet udad kan vi bringe mere væske over i dampfasen. Herved øges enthalpien, og vi må tilføre varme, men Gibbs-funktionen forbliver konstant, da $dG = 0$ i denne proces.

Opgave 6.4 Vis, at G alternativt kan frembringes ved en passende Legendre-transformation af F .

6.5 Clapeyron's ligning udledt ved brug af G

Da vi ovenfor indførte Gibbs-funktionen G , blev det konstateret, at G er konstant for et system bestående af to faser af det samme stof, når blot temperaturen (og dermed automatisk trykket) blev holdt konstant. Det betyder ikke, at Gibbs-funktionen for de to faser, taget hver for sig, er konstant, når vi flytter stemplet og dermed ændrer på forholdet mellem masserne af de to faser.

Lad os kalde faserne 1 og 2, og lad os indføre symbolerne m_i og G_i for henholdsvis deres masser og deres Gibbs-funktioner. Index i kan altså antage værdierne 1 og 2. Vi kan så definere to intensive variable, de specifikke Gibbsfunktioner g_i , som $g_i = G_i/m_i$. Det totale G kan så skrives:

$$G = g_1 m_1 + g_2 m_2. \quad (6.20)$$

Den samlede masse $m = m_1 + m_2$ er konstant. Hvis vi flytter stemplet lige netop så langt, at den ene fase er fuldstændigt omdannet til den anden, så har vi at $G = g_i m$. Da denne ligning må gælde for begge faser, ser vi at

$$g_1 = g_2. \quad (6.21)$$

To faser i ligevægt har samme specifikke Gibbs-funktion.

Vi kunne naturligvis også have brugt de molare Gibbsfunktioner, altså G_i divideret med stofmængderne ν_i . Hvis vi ønsker at arbejde på det atomare niveau, kan vi definere en Gibbs-funktion per partikel, μ_i , ved at dividere de molare G_i med Avogadro's tal. I ligevægt har vi så $\mu_1 = \mu_2$, hvad der måske er lettere at forstå: der er ingen grund for en partikel til at gå fra den ene fase til den anden, hvis der ikke er nogen energimæssig gevindst. μ_i kaldes det *kemiske potential*.

Ligesom i den tidligere udledning af Clapeyron's ligning går vi nu til et nærliggende punkt af ligevægtskurven for de to faser (f. eks. en damptrykskurve) i et p, T diagram, svarende til trykket $p + dp$ og temperaturen $T + dT$. Herved får de specifikke Gibbs-funktioner tilvækster dg_1 og dg_2 . I det nye ligevægtspunkt må der gælde:

$$g_1 + dg_1 = g_2 + dg_2, \quad (6.22)$$

og de to differentialer må derfor være lige store:

$$dg_1 = dg_2. \quad (6.23)$$

De to differentialer kan vi udtrykke ved hjælp af ligning (6.17) og får, idet vi indfører specifikke størrelser overalt:

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp. \quad (6.24)$$

Heraf får vi nu ved en simpel udregning Clapeyron's ligning:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}. \quad (6.25)$$

Hvis man foretrækker at arbejde med molare størrelser i stedet for de specifikke, kan man forlænge brøken på højre side med molmassen.

6.6 Joule-Thomson koefficienten

Blandt anvendelserne af 1. hovedsætning har vi tidligere (afsnit 3.9.2) diskuteret Joule-Thomson ekspansion. Vi fandt, at det er en irreversibel proces, der forløber ved konstant enthalpi. For en ideal gas, hvor enthalpien ligesom den indre energi kun afhænger af temperaturen, sker der ingen temperaturændring under processen. For reelle gasser sker der i almindelighed en afkøling eller en opvarmning ved Joule-Thomson ekspansion.

Effekten karakteriseres ved Joule-Thomson koefficienten μ , som angiver temperaturændringen for en given (infinitesimal) trykændring, ved konstant enthalpi, divideret med denne trykændring:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H. \quad (6.26)$$

Vi skal nu benytte udtrykket (6.5) for dH og den fjerde Maxwell-relation (6.19) til at finde μ .

For det første bemærkes, at vi er i en situation, hvor p og H er de kontrollerende variable. Vi ser på en given gasmængde, som før ekspansionen har trykket p_1 og enthalpien H , og som efter ekspansionen har trykket p_2 og enthalpien uændret lig med H . Da H er en tilstandsfunktion, er temperaturerne før og efter bestemt ved gassens tilstandsligning uanset, hvilken proces, der har ført gassen fra den ene tilstand til den anden.

Lad os et øjeblik forestille os en tilstandsændring, der er foregået ved, at vi har ændret trykket med Δp og temperaturen med ΔT . Ændringen i

tilstandsfunktionen H kan så med tilnærmelse skrives:

$$\Delta H \approx \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \Delta p = C_p \Delta T + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \Delta p. \quad (6.27)$$

Vi ønsker at betragte en proces, hvor $\Delta H = 0$. Så er

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_H \approx -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T, \quad (6.28)$$

uanset, om processen er reversibel eller irreversibel. I grænsen $\Delta p \rightarrow 0$ vil ovenstående udtryk give os μ .

For at finde den partielle afledede af H efter p ved konstant T kan vi bruge ligning (6.5), men med p og T som variable. Vi har:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp. \quad (6.29)$$

Dette udtryk for dS indsættes i (6.5), og vi benytter samtidig den fjerde Maxwell-relation (6.19):

$$dH = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + V dp. \quad (6.30)$$

Heraf kan vi se, at

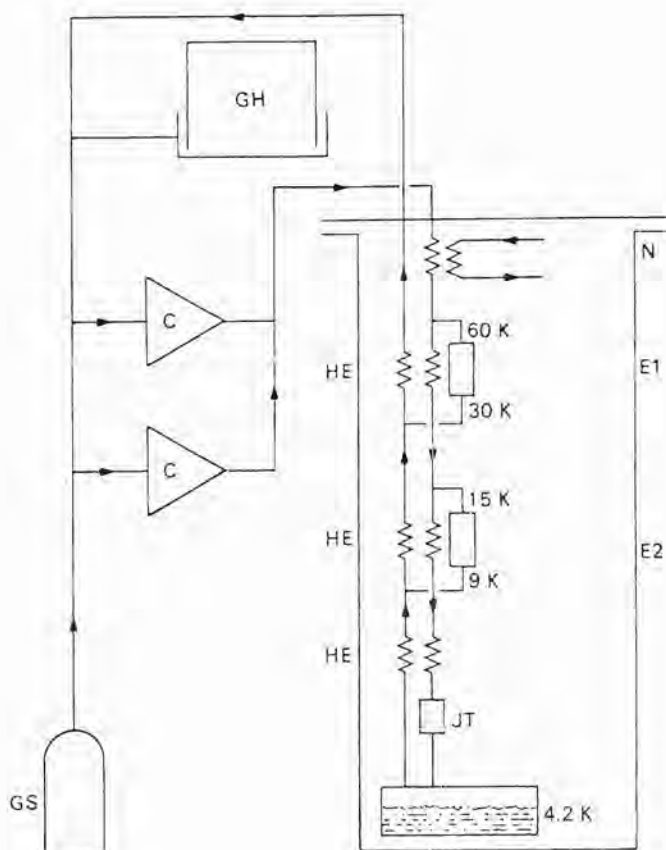
$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (6.31)$$

Dette indsættes i ligning (6.28), og ved at foretage grænseovergangen får vi endelig:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{V}{C_p} (\alpha_V T - 1), \quad (6.32)$$

hvor vi har indsat symbolet α_V for den isobare rumudvidelseskoefficient. α_V kan beregnes, når gassens tilstandsligning er kendt.

Joule-Thomson processen har stor praktisk betydning til afkøling og fortætning af gasser, især af luft og af helium. Vi kan se, at betingelsen for denne anvendelse er, at $\alpha_V T > 1$. For helium er denne betingelse først opfyldt ved temperaturer under ca. 50 K. Når man vil fortætte helium, kan man



Figur 6.1: Principdiagram for heliumfortætning. Kompressorerne C tager ren heliumgas fra lagrene GH og GS og komprimerer den til ca. 17 atmosfærer. Gassen køles ved kontakt med flydende nitrogen (N) til 77 K. En del af gassen underkastes en reversibel, adiabatisk ekspansion i E1 og køler derefter den højtryksgas, som skal videre. Efter endnu et ekspansionstrin (E2) er gassen kold nok til at kunne fortættes ved Joule-Thomson ekspansion (JT). Se iøvrigt afsnittet om Joule-Thomson koefficienten.

derfor ikke nøjes med at køle den komprimerede gas med flydende kvælstof (kogepunkt 77 K) og lade den gå direkte til en Joule-Thomson ekspansion. Højtryksgassen må afkøles yderligere, og det sker i praksis ved, at en del af gassen gennemgår en adiabatisk ekspansion i en cylinder, hvor den leverer arbejde mod et stempel, hvorefter resten af højtryksgassen køles ved kontakt med den ekspanderede og afkølede gas. Princippet er illustreret i figur 6.1.

Opgave 6.6

a) Kontroller, at (6.33) fører til det allerede kendte resultat for en ideal gas.

b) Beregn α_V for en van der Waals gas, udtrykt ved T og V_m .

c) Find herefter et udtryk for Joule-Thomson koefficienten μ . Simplificer udtrykket v. hj. a. tilnærmelsen $RT \gg a/V_m$.

d) Ved inversionstemperaturen T_i forstås en temperatur, hvor $\mu = 0$ ved det forhåndenværende tryk p_i . Den har sin højeste værdi ϑ ved lave tryk, hvor $V_m \gg b$. Find ϑ ud fra det tilnærmede udtryk for μ .

e) Find en sammenhæng mellem T_i/ϑ og V_m . Indsæt V_m i van der Waals ligningen og beskriv kvalitativt det område i p, T planen, hvor Joule-Thomson processen fører til afkøling af gassen.

6.7 Kriterier for termodynamisk ligevægt

Selv om de foregående termodynamiske beregninger i overvejende grad har handlet om reversible processer, må man gøre sig klart, at reversibilitet er en idealisation. De processer, der foregår i naturen, er irreversible.

Når for eksempel en Carnot-maskine skal optage varme fra et reservoir, sker der ingenting, medmindre der etableres en temperaturforskelle og dermed en irreversibilitet. Vi har en forestilling om, at vi i princippet kan komme så tæt på reversibilitet, som vi måtte ønske, hvis blot tingene får lov at udvikle sig tilstrækkeligt langsomt. Men uanset hvor tålmodige vi er, må vi i sidste ende forlade os på, at der foregår naturlige (i. e. irreversible) processer, som bringer det betragtede system i termodynamisk ligevægt. Ud fra dette synspunkt skal vi nu formulere ligevægtskriterier for nogle vigtige situationer.

Et system, der i en differentiell, reversibel proces ved temperaturen T får tilført varmemængden $d'Q$, får herved en entropitilvækst på $dS = d'Q/T$. For en naturlig proces ved vi kun, at $dS > d'Q/T$, men det er denne ulighed, der bestemmer hvilken retning de naturlige processer vil føre systemet i. Når

der under givne betingelser ikke længere findes mulighed for processer med $dS > d'Q/T$, er systemet i termodynamisk ligevægt.

Hovedideen i det følgende er at pålægge det betragtede system visse ydre betingelser for derpå at undersøge, hvor de eventuelle naturlige, interne processer vil føre systemet hen, hvis ikke det er i indre ligevægt.

Et simpelt system har to frihedsgrader (i ligevægt!). Sammensatte systemer (f. eks. indeholdende to faser) har flere end to frihedsgrader. Vi kan derfor altid diktere to betingelser for systemet. Vi vil begrænse os til at vælge par af betingelser blandt følgende: adiabatisk, isoterme, isochore eller isobare.

Lad os et øjeblik kun tillade *reversible* processer. Vi kan så opsummere den tidligere diskussion af differentialerne for de termodynamiske potentialer U , H , F og G , som det er gjort i tabel 6.1 (der regnes kun med ydre arbejde af typen $p dV$).

Læg mærke til, at der er en vis usymmetri mellem de to øverste og de to nederste linier. Udsagnene i de øverste linier gælder også, hvis irreversible processer er tilladt, i modsætning til udsagnene i de to nederste linier.

Dette følger af definitionerne af U og H . Ligningen

$$dU = d'Q - p dV \quad (6.33)$$

medfører, at når $d'Q$ og dV begge er nul, så er dU det også, selv i de tilfælde, hvor $dS > 0$. Dette par af betingelser er altså også under naturlige processer ækvivalent med et krav om, at U og V begge er konstante. Sidstnævnte formulering er et krav til *tilstandsvariable*.

En tilsvarende analyse for H vil vise, at foreningen af adiabatisk og isobare betingelser er ækvivalent med at forlange, at både H og p er konstante. Vi kan altså skrive de logiske ligninger:

$$(d'Q = 0 \wedge dV = 0) \Leftrightarrow (dU = 0 \wedge dV = 0) \quad (6.34)$$

og

$$(d'Q = 0 \wedge dp = 0) \Leftrightarrow (dH = 0 \wedge dp = 0), \quad (6.35)$$

hvor symbolet ' $\wedge$ ' er det logiske "og" (= "både og").

Under begge sæt af krav (altså henholdsvis U og V konstante eller H og p konstante) kan naturlige processer forløbe med $dS > 0$, og systemet vil være i ligevægt, når de indre parametre har nået sådanne værdier, at S er størst mulig.

Anderledes ser det ud for F og G , når vi betragter deres ændringer under isoterme betingelser for systemet og tillader naturlige processer. Hvis vi opgiver forudsætningen om reversibilitet, bliver differentialet af F :

$$dF = d(U - TS) = d'Q - p dV - T dS - S dT. \quad (6.36)$$

Når systemets temperatur og rumfang begge holdes fast, ser vi at

$$dF = d'Q - T dS \quad \Leftrightarrow (dT = 0 \wedge dV = 0). \quad (6.37)$$

For de naturlige processer er $d'Q < T dS$, og dermed har vi

$$dF < 0. \quad (6.38)$$

For konstant T og V vil naturlige processer således prøve at gøre F mindst mulig.

Hvis det er temperatur og tryk, der holdes konstante, finder vi på lignende måde for dG :

$$dG = d'Q - T dS \quad \Leftrightarrow (dT = 0 \wedge dp = 0), \quad (6.39)$$

og vi ser, at i den situation fører de naturlige processer i retning af aftagende G , så at ligevægtssituationen er bestemt ved, at G skal være minimal.

Vores resultater er sammenfattet i tabel 6.2.

I termodynamisk ligevægt er de makroskopiske eller fænomenologiske parametre konstante. Det betyder ikke, at der er stilstand på det mikroskopiske niveau. Tænk blot på molekylerne i en gas ved given temperatur og givet rumfang. I ligevægtstilstanden er tætheden af molekyler indenfor et lille delområde den samme overalt i beholderen, men til forskellige tidspunkter er det forskellige molekyler, der befinder sig i et givet delområde. Blandt alle de mange *mulige* molekyllkonfigurationer er det blot således, at dem, der svarer til en makroskopisk homogen tæthed, dominerer billedet fuldstændigt. Hvis systemet nærmer sig ligevægt fra en oprindelig uligevægtssituation, udvikler det sig simpelthen i retning af den mest *sandsynlige* makrotilstand. Den statistiske fysik giver således en dybere teoretisk baggrund til overvejelserne i dette afsnit.

Opgave 6.7 Et legeme (gas, væske eller fast) er fuldstændig varmeisoleret fra sine omgivelser og holdes ved konstant rumfang. Bevis ud fra tabellerne, at temperaturen er den samme overalt i legemet, når det er i termodynamisk ligevægt. (Vink: afgræns et delområde af legemet og lad den indre energi i delområdet variere).

Hvis betingelserne er:	så har systemet konstant
adiabatiske og isochore	U
adiabatiske og isobare	H
isoterme og isochore	F
isoterme og isobare	G

Tabel 6.1: Nogle ydre betingelsers betydning for potentialerne. De to nederste linier gælder kun for reversible processer.

Hvis systemet er pålagt konstant:	så er det i ligevægt, når:
U og V	S er maksimum
H og p	S er maksimum
T og V	F er minimum
T og p	G er minimum

Tabel 6.2: Kriterier for termodynamisk ligevægt

6.8 Opgaver til kapitel 6

opgaver med nummer lavere end 11 findes ved de enkelte afsnit

6.11 En vis mængde væske og damp er indesluttet i en cylinder med stempel, hvor temperatur og tryk holdes konstante. Væsken har den specifikke Gibbs-funktion g_l og er i ligevægt med dampen, som har den specifikke Gibbs-funktion g_g . Vis ud fra tabel 6.2, at $g_l = g_g$.

6.12 Lad os antage, at den indre energi af en (enatomig, ideal) gas kan skrives:

$$U = a\nu R \left(\frac{\nu N_A}{V} \right)^{2/3} \exp \frac{2S}{3\nu R}, \quad (6.40)$$

hvor a er en konstant, og N_A er Avogadros tal. a) Vis, at gassen har tilstandsligningen $pV = \nu RT$. b) Beregn varmekapaciteterne. c) Find Helmholtz' frie energi $F(T, V)$ som funktion af sine naturlige variable T og V .

6.13 Betragt den frie energi $F(T, V)$ som givet. a) Beregn den isoterme kompressibilitet. b) Beregn varmefyldeforskellen $C_p - C_V$.

6.14 Bevis, at

$$C_p = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}. \quad (6.41)$$

6.15 For et givet trykfald er temperaturfaldet ved en Joule-Thomson ekspansion altid mindre end temperaturfaldet i en adiabatisk, reversibel ekspansion. Vis, at dette gælder for en vilkårlig gas.

Kinetisk gasteori



James Clerk Maxwell 1831 - 1879

7 Kinetisk Gasteori

Udledningen af den ideale gasligning i kapitel 2 er et eksempel på, hvordan man kan beregne makroskopiske egenskaber for et stof ud fra antagelser om den mikroskopiske opbygning. I dette kapitel skal vi gå dybere ind i mikroskopiske betragtninger over den ideale gas, mens det følgende kapitel vil behandle emnet mere generelt.

Lad os begynde med at resumere de grundlæggende antagelser om molekylerne i den ideale gas:

1. Molekylerne er kugler, hvis rumfang er forsvindende lille sammenlignet med gassens totale volumen.
2. Molekylerne vekselvirker ikke indbyrdes, undtagen ved sammenstød.
3. Molekylernes sammenstød indbyrdes og med væggene er elastiske.
4. Molekyltætheden er homogen.
5. Molekylernes hastigheder fordeler sig ligeligt over alle retninger.

Man ser bl. a., at vi nu forlader de ekstremt simplificerende antagelser fra kapitel 2 om kun 2×3 bevægelsesretninger og om, at alle molekyler har samme fart.

7.1 Maxwell's hastighedsfordeling

I dette afsnit skal vi se på, hvordan molekylernes fart fordeler sig, og hvordan man tager gennemsnit over alle hastighederne.

Hyppigheden af de forskellige hastigheder kan beskrives med en *fordelingsfunktion*. Figur 7.1 viser et eksempel. Vi betragter en gasmængde indeholdende N molekyler. Fordelingsfunktionen $g(v_x)$ er defineret ved, at $g(v_x) dv_x$ angiver den brøkdel af de N molekyler, hvis hastighedsvektor har en x -komponent mellem v_x og $v_x + dv_x$. Antallet af disse er altså $Ng(v_x) dv_x$.

I stedet for ordet brøkdel taler man gerne om sandsynlighed. Man forestiller sig at vælge et tilfældigt molekyle blandt de N og siger, at $g(v_x) dv_x$ angiver sandsynligheden for, at dette molekyle har v_x i det angivne interval. Når man angiver et interval istedet for et enkelt punkt, er det fordi man ikke

kan vente at finde noget molekyle, hvis hastighed helt nøjagtigt er lig med en vis given værdi.

En korrekt fordelingsfunktion skal være *normeret*, d. v. s. den skal opfylde betingelsen

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(v_x) dv_x = 1. \quad (7.1)$$

Betingelsen udtrykker, at sandsynligheden for at træffe molekylet med en eller anden hastighed er lig med 1, eller, at når man summerer alle brøkdele, så får man det hele. Normeringsbetingelsen vil vise sig at være uhyre nyttig, fordi man kun behøver at bekymre sig om at finde den søgte fordelingsfunktions *form*, hvorefter man multiplicerer med en passende konstant, så betingelsen bliver opfyldt.

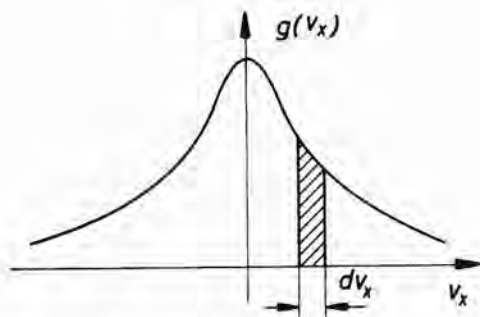
Vi vil nu søge fordelingsfunktionen for molekylernes fart v , $f(v)$. Vi har jo forudsat, at alle retninger er lige gode, så $f(v)$ må være en meningsfuld størrelse. Vi benytter et resultat af den statistiske fysik, som først vil blive begrundet i kapitel 8: Sandsynligheden $P(\mathbf{v}) d^3v$ for at finde et givet molekyle med hastighed indenfor et volumenelement $d^3v = dv_x dv_y dv_z$ af hastighedsrummet, omkring hastighedsvektoren $\mathbf{v}$, afhænger udelukkende af molekylets energi ϵ og er (Boltzmann fordelingen):

$$P(\mathbf{v}) d^3v = \alpha_1 \exp \frac{-\epsilon}{kT} d^3v, \quad (7.2)$$

hvor k er Boltzmanns konstant, T er temperaturen, og α_1 er en konstant, der kan bestemmes ved hjælp af normeringsbetingelsen.

Under de gjorte forudsætninger er molekylernes energi rent kinetisk:

$$\epsilon = \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 = \frac{1}{2} m v^2 \quad (7.3)$$



Figur 7.1: En fordelingsfunktion

og uafhængig af hastighedens retning.

Figur 7.2 symboliserer fordelingen i hastighedsrummet. Man kan nu spørge om sandsynligheden for at finde et molekyle med sin hastighedsvektor $\mathbf{v}$ indenfor et "volumenelement" i hastighedsrummet, afgrænset mellem v_x og $v_x + dv_x$, v_y og $v_y + dv_y$, samt v_z og $v_z + dv_z$. Den bliver:

$$g(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z = \alpha_g e^{-\lambda v^2} dv_x dv_y dv_z, \quad (7.4)$$

hvor vi for nemheds skyld har indført konstanten $\lambda \equiv m/2kT$.

Da v^2 ikke afhænger af hastighedens retning, er sandsynligheden $g(\mathbf{v})$ konstant på en kugleflade i hastighedsrummet med radius v . Vi kan derfor betragte det volumenelement, som udgøres af en kugleskal mellem radierne v og $v + dv$, fig. 7.2. Dets volumen er overfladens areal $4\pi v^2$ gange tykkelsen dv . Den søgte fordelingsfunktion $f(v)$ er derfor:

$$f(v) dv = \alpha_f 4\pi v^2 e^{-\lambda v^2} dv. \quad (7.5)$$

For at bestemme normeringskonstanten α_f må man bemærke, at den variable v i dette tilfælde går fra 0 til uendelig:

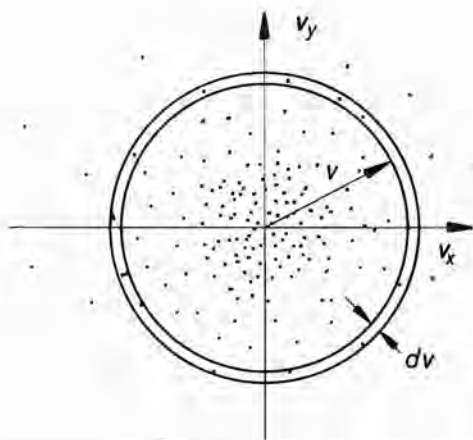
$$\frac{1}{\alpha_f} = \int_0^{+\infty} 4\pi v^2 e^{-\lambda v^2} dv = 4\pi I(2) = \left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^{\frac{3}{2}}. \quad (7.6)$$

Det er vist i appendiks A.3, hvordan denne og lignende integrationer udføres. Symbolet $I(2)$ er forklaret samme sted. Ved at indsætte α_f og λ i (7.5) fås endelig *Maxwells hastighedsfordelingslov*:

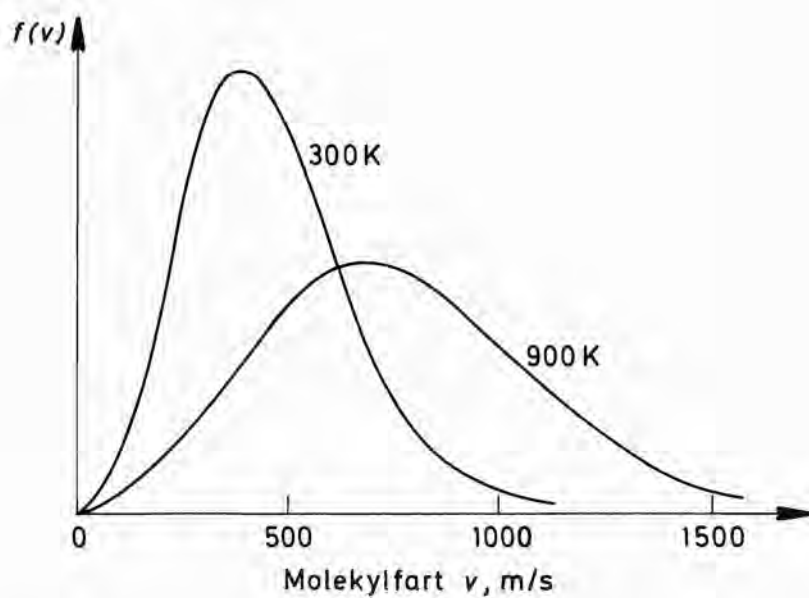
$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right). \quad (7.7)$$

Funktionen $f(v)$ er vist i fig. 7.3. Man bemærker, at selv om Boltzmann fordelingen (7.2) har maksimum ved energien 0, så bevirker faktoren v^2 i udtrykket for volumenelementet mellem v og $v + dv$ i hastighedsrummet, at $f(v)$ går til 0 for $v = 0$.

Hvis sprogbugen var helt konsekvent på dette område, ville loven (7.7) hedde Maxwells *fartfordelingslov*, men der er tradition for at bruge ordet *hastighed* både om hastighedsvektoren selv og om dens længde, altså farten.



Figur 7.2: Molekylernes fordeling i hastighedsrummet



Figur 7.3: Maxwells hastighedsfordeling for oxygenmolekyler

Den mest sandsynlige fart v_s er den, hvor $f(v)$ har maksimum. Den kan findes ved differentiation efter v af (7.7). Resultatet bliver:

$$v_s = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}. \quad (7.8)$$

Når man kender den normerede fordelingsfunktion for en størrelse v , så kan man beregne gennemsnitsværdien $\bar{h}$ af en vilkårlig variabel $h(v)$, der afhænger af denne størrelse. Det gøres ved at vægte den variable h med sandsynligheden for (hyppigheden af) v og så integrere over alle værdier, som v kan antage, fra 0 til $+\infty$:

$$\bar{h} \equiv \int_0^{+\infty} h(v) f(v) dv. \quad (7.9)$$

Den vandrette streg over h er et almindeligt anvendt symbol for en middelværdi taget over en termisk fordeling.

Vi kan begynde med at beregne middelværdien af farten selv. Middelhastigheden $\bar{v}$ findes ved direkte udregning eller ved at benytte integralet $I(3)$.

$$\bar{v} = \int_0^{+\infty} v f(v) dv = \frac{2}{\sqrt{\pi\lambda}} \quad (7.10)$$

$$\bar{v} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_s = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad (7.11)$$

For at finde et molekyles gennemsnitlige kinetiske energi skal man beregne middelværdien af hastighedens kvadrat, $\overline{v^2}$:

$$\overline{v^2} = \int_0^{+\infty} v^2 f(v) dv = \frac{3}{2\lambda} \quad (7.12)$$

$$v_{rms} \equiv (\overline{v^2})^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{3}{2}} v_s \quad (7.13)$$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (7.14)$$

Her har vi indført betegnelsen v_{rms} , hvor "rms" står for "root mean square", d. v. s. "kvadratroden af middelværdien af kvadratet".

Da alle molekyler regnes for at have samme masse m (en ren gas), kan middelennergien nu findes:

$$\overline{\epsilon_{kin}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m v_{rms}^2 = \frac{3}{2} kT. \quad (7.15)$$

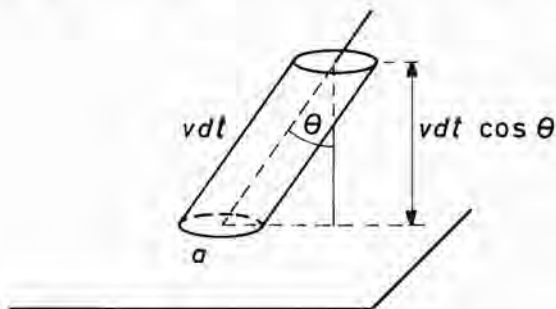
Det er dette resultat, som vi benyttede - lidt på forskud - ved udledelsen af den ideale gasligning i kapitel 2.

De tre karakteristiske hastigheder, som her er beregnet, v_s , $\bar{v}$ og v_{rms} , er principielt forskellige størrelser, men deres talværdier er ikke forfærdeligt forskellige. Af de fundne formler kan man se, at forholdstallene imellem dem er: $v_s : \bar{v} : v_{rms} = 1 : 1,13 : 1,22$.

Maxwell udledte (1859) hastighedsfordelingen direkte ved et sandsynlighedsteoretisk argument anvendt på en ideal gas. Et sådant matematisk argument kan vise, hvilken form fordelingsfunktionen må have, og Maxwell kunne derefter finde konstanten λ ved at kræve, at trykket skulle adlyde gasligningen, altså at molekylernes middelenergi skulle være $\frac{3}{2} kT$. Den statistiske fysik blev videreudviklet i de følgende årtier, især af Boltzmann og Gibbs, og her blev det opdaget, at Maxwells fordelingslov var et specialtilfælde af den mere generelle Boltzmann fordeling.

7.2 Stødtal og tryk

Beregningen af stødtallet n_s er nu langt mere kompliceret end i det forenklede tilfælde, der blev betragtet i kapitel 2. Det kommer dels af, at molekylernes fart kan have alle mulige størrelser, dels af, at molekylerne kommer ind mod væggen fra alle mulige retninger (indenfor en rumvinkel på 2π).



Figur 7.4: Beregning af stødtal fra en bestemt retning

Vi betragter i fig. 7.4 et lille område a af beholderens bund og beregner det antal molekyler, dn_s , der rammer a i tidsintervallet dt . De molekyler, der i løbet af dt kommer ind med farten v fra en bestemt retning, der ca. danner vinklen Θ med normalen til a , ligger indenfor en skæv cylinder med grundflade a og højde $v \cos \Theta dt$. Cylinderen rummer $nav \cos \Theta dt$ molekyler, hvor n ligesom tidligere betegner den rumlige tæthed af molekyler. Det er kun en brøkdel på $f(v) dv$ af dem, der har en fart mellem v og $v + dv$. Af disse igen er der kun en vis brøkdel, der har den rigtige bevægelsesretning. For at definere denne brøkdel må vi se på et passende rumvinklelement $d\Omega$ omkring den betragtede retning.

Fig. 7.5 viser et ringformet område på fladen af en enhedskugle. Området rummer alle de retninger, som afviger fra normalen på a med vinkler mellem Θ og $\Theta + d\Theta$. Dets areal $d\Omega$ er lig med omkredsen $2\pi \sin \Theta$ gange bredden $d\Theta$:

$$d\Omega = 2\pi \sin \Theta d\Theta. \quad (7.16)$$

Den brøkdel af molekylerne, hvis bevægelsesretning ligger indenfor $d\Omega$, fås ved at dividere med enhedskuglens areal 4π .

For at finde dn_s skal vi nu multiplicere antallet af molekyler i den skæve cylinder med de fundne brøkdele og derpå integrere over alle v (fra 0 til $+\infty$) og alle retninger (fra $\Theta = 0$ til $\Theta = \pi/2$):

$$dn_s = nad t \int_0^\infty v f(v) dv \int_0^{\pi/2} \frac{2\pi}{4\pi} \cos \Theta \sin \Theta d\Theta. \quad (7.17)$$

Integralet over v giver middelfarten $\bar{v}$. Integralet over vinklen Θ findes ved substitution:

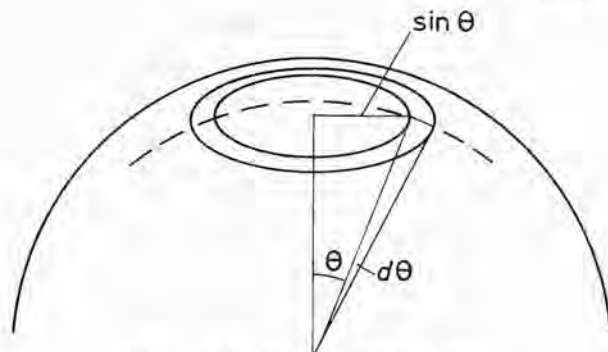
$$- \int_0^{\pi/2} \frac{1}{2} \cos \Theta d(\cos \Theta) = -\frac{1}{2} \int_1^0 u du = \frac{1}{4}. \quad (7.18)$$

Vi finder altså:

$$dn_s = nad t \bar{v} \frac{1}{4}. \quad (7.19)$$

Stødtallet n_s betyder antallet af molekyler pr. areal og pr. tid, så det bliver:

$$n_s = \frac{1}{4} n \bar{v}. \quad (7.20)$$

Figur 7.5: Rumvinklen $d\Omega$

En beregning af trykket foregår efter samme recept. Hvert molekyle, der kastes tilbage fra væggen, får ændret den komponent af impulsen, der er vinkelret på væggen, med $2mv \cos \Theta$. Kraftens impuls, $F dt$ (kraften F er vinkelret på væggen), bliver da:

$$F dt = n a dt \int_0^\infty 2mv^2 f(v) dv \int_0^{\pi/2} \frac{1}{2} \cos^2 \Theta \sin \Theta d\Theta. \quad (7.21)$$

Udregningen forløber næsten som ovenfor og giver

$$p = \frac{F}{a} = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \overline{\epsilon_{kin}}. \quad (7.22)$$

Spørgsmål: Både beregningen af middelen energien og af trykket gav samme resultat som den forenklede betragtning i kapitel 2. Gælder dette også for stødtallet?

7.3 Effusion

Hvis den betragtede gas befinder sig i en beholder (O i fig. 7.6), hvis væg har et lille hul til et vakuum udenfor, så vil molekyler, der rammer hullet, fortsætte lige ud og dermed forlade beholderen. Denne proces kaldes effusion. Man taler om et "lille" hul, hvis molekylerne forsvinder så langsomt, at deres tæthed og fartfordeling i nærheden af hullet ikke påvirkes væsentligt af hullets tilstedeværelse. Mere præcist betyder dette, at hullet skal være lille i sammenligning med molekylernes frie middelvejlængde, jvnfr. næste afsnit.

Antallet af effunderende molekyler pr. areal (af hullet) og pr. tid må simpelthen være lig med stødtallet, altså

$$n_s = \frac{1}{4} n \bar{v}. \quad (7.23)$$

Spørger vi derimod om det antal $dn_s(v)$, der undslipper med en fart mellem v og $v + dv$ (pr. areal og tid), er svaret ikke helt så enkelt. Ved at studere beregningen af n_s i foregående afsnit kan man se, at dette antal må være

$$dn_s(v) = \frac{1}{4} n v f(v) dv. \quad (7.24)$$

Den brøkdel af de effunderende molekyler, som har fart mellem v og $v + dv$, er således

$$\frac{dn_s(v)}{n_s} = \frac{v}{\bar{v}} f(v) dv, \quad (7.25)$$

og hastighedsfordelingen i molekylstrålen bliver

$$f_e(v) = \frac{1}{2} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 v^3 \exp \left(\frac{-mv^2}{2kT} \right), \quad (7.26)$$

altså lidt forskellig fra Maxwell fordelingen.

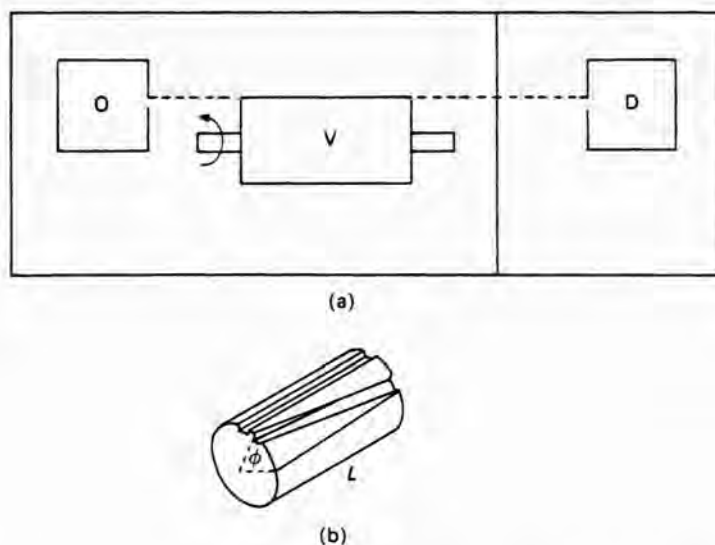
Man kan f.eks. beregne v_{rms} i strålen. Den bliver:

$$v_{rms}(\text{effusion}) = \sqrt{\frac{4kT}{m}}. \quad (7.27)$$

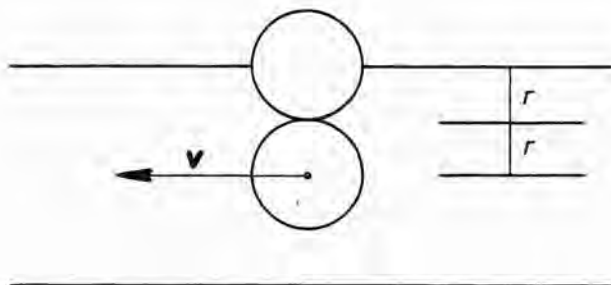
En sådan molekylstråle kan benyttes til at måle hastighedsfordelingen ved en metode, som er vist i fig. 7.6. Her er det naturligvis vigtigt at kunne sammenligne med den korrekte fordeling $f_e(v)$.

Molekylernes middelhastighed afhænger af massen. Hvis gassen er en blanding, der indeholder forskellige molekylmasser, f. eks. to forskellige isotoper, kan de følgelig i nogen grad separeres ved hjælp af effusion.

Opgave 7.3 Bevis ligning (7.27)



Figur 7.6: Måling af fartfordelingen i en stråle af effunderende atomer. I ovnen O fordampes et metal, f. eks. Cs. Der er vakuum mellem O og detektoren D. Ved at variere rotationshastigheden for hastighedsfilteret V udvælges et hastighedsinterval.



Figur 7.7: Betingelsen for kollision mellem to molekyler

7.4 Den frie middelvejlængde

Indtil nu har vi ignoreret den mulighed, at molekylerne i en gas kolliderer indbyrdes. Molekylerne er imidlertid ikke uendeligt små. Vi kalder deres radius for r og betragter et enkelt molekyles bevægelse blandt de øvrige. Vi antager foreløbig, at disse ikke bevæger sig. Hvert af molekylerne udgør en skydeskive med radius r . Det betragtede molekyle har også radius r , og det vil derfor opleve en kollision, hver gang det træffer en skydeskive i et punkt, hvis afstand fra kanten er mindre end r . Betingelsen for en kollision mellem to molekyler er altså, at afstanden mellem deres centre bliver mindre end $2r$ (fig. 7.7). En skydeskives effektive areal σ er altså:

$$\sigma = \pi(2r)^2. \quad (7.28)$$

Man kalder denne størrelse for kollisions- eller virkningstværsnittet.

Ved den frie middelvejlængde forstås den afstand l , som et molekyle i gennemsnit tilbagelægger mellem sammenstød med de øvrige. En simpel måde til at finde l er følgende: Lad os antage, at det betragtede molekyle ganske vist støder ind i mange andre indenfor det betragtede tidsrum t , men at det alligevel bevæger sig med middelhastigheden $\bar{v}$ mellem stødene, altså praktisk taget hele tiden. Molekylets bane vil være en kompliceret zig-zag kurve med en samlet længde på $\bar{v}t$. Vi kan tænke os molekylcentrets bane rettet ud til et ret liniestykke af længden $\bar{v}t$. Idet molekylet gennemløber

denne bane, overfejer kollisionstværsnittet σ et cylinderformet rumfang med grundfladen σ og højden $\bar{v}t$. Indenfor dette rumfang kan man vente at træffe centrene af $n\sigma\bar{v}t$ andre molekyler. Dette er altså antallet af kollisioner for det betragtede molekyle i løbet af tiden t . Den fri middelvejlængde er den tilbagelagte vej divideret med antal kollisioner:

$$l = \frac{\bar{v}t}{n\sigma\bar{v}t} = \frac{1}{n\sigma}. \quad (7.29)$$

Der er to bemærkninger at gøre til denne beregning:

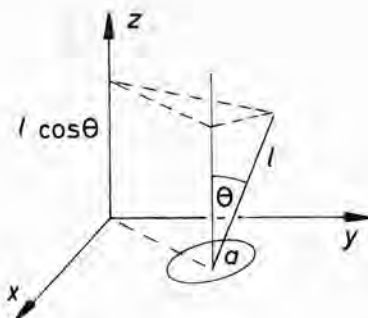
1. Antagelsen om den samme jævne hastighed $\bar{v}$ hele tiden holder naturligvis ikke. Man må betragte en fordeling af hastigheder og se på sandsynligheden for kollisioner, før man tager gennemsnit. En sådan beregning fører også til udtrykket (7.29) for l .
2. De øvrige molekyler ligger ikke stille. Det viser sig, at de øvrige molekylers bevægelse forøger sandsynligheden for kollisioner med en faktor $\sqrt{2}$. Det korrekte udtryk for l er derfor $l = (\sqrt{2}n\sigma)^{-1}$.

Begrebet fri middelvejlængde er af stor betydning for processer, hvor der sker en transport af energi (varmeledning) eller af stof (strømning og diffusion). Begrebet bruges ikke kun i forbindelse med gasser, men f. eks. også for elektroner, der transporterer ladning igennem en elektrisk leder. Som en vigtig illustration vil vi i næste afsnit diskutere diffusion.

Ved stuetemperatur og atmosfæretryk vil partikler af en diameter på 0,2 nm have en fri middelvejlængde af størrelsesorden 300 nm.

7.5 Diffusion

Hvis man i en ellers homogen gas (eventuelt gasblanding) tilfører molekyler af en fremmed gas et enkelt sted, så vil de fremmede molekyler efterhånden udbredes i hele rumfanget i kraft af de termiske bevægelser. Denne proces kaldes diffusion. Den er en relativt langsom proces. Hvis en person i et køkken med stillestående luft skærer løg, så får en anden person i køkkenet i en lille afstand ikke straks tårer i øjnene. Trykket vil være ens overalt, men tætheden n_f af de fremmede molekyler vil, så længe der ikke er ligevægt, variere med stedet. Vi lægger en z -akse i retning af koncentrationsgradienten, der så kan skrives som dn_f/dz . Erfaringen viser, at partikelstrømtætheden

Figur 7.8: Beregning af diffusionskoefficienten D

$\dot{n}_f$, altså antal molekyler pr. areal pr. tid, er proportional med gradienten af tætheden:

$$\dot{n}_f = -D \frac{dn_f}{dz}. \quad (7.30)$$

Proportionalitetsfaktoren D kaldes diffusionskoefficienten. Minustegnet i ligningen sikrer, at D er en positiv størrelse, idet partikelstrømmen går i retning af faldende koncentration, altså modsat gradienten. Vi skal nu beregne D ud fra den kinetiske teori.

Vi betragter den simpleste form for diffusion, den såkaldte selvdifusion. Hermed menes den diffusion, som molekylerne i en gas udfører i gassen selv. Dens virkning kan naturligvis ikke spores, medmindre man kan sætte mærker på molekylerne. Man kan tænke på en blanding af to forskellige isotoper, hvor der kan foreligge en rumlig variation af blandingsforholdet. Lad os regne med, at blandingsforholdet kun varierer i z -retningen. Vi kan så kalde molekyltætheden af blandingens ene komponent, som kun afhænger af z , for $n(z)$.

Planen $z = 0$ i fig. 7.8 er lagt et sted inde i gassen, og vi vil beregne partikelstrømmen igennem et arealelement a af denne plan. Vi kan tænke os, at $dn/dz > 0$. Så vil a blive ramt af flere molekyler fra oven end fra neden, og pr. tid vil der være et overskud af partikelstrøm nedefter, $\dot{n}_a$.

Partiklerne har, når de rammer a , fløjet frit gennem en strækning l (i gennemsnit). Partikler, hvis bevægelsesretning danner vinklen Θ med z -aksen, kommer fra steder med $z = l \cos \Theta$, hvor tætheden er

$$n(z) = n(0) + \frac{dn}{dz} l \cos \Theta. \quad (7.31)$$

Vi må nu gentage den argumentation, der førte til ligning (7.17). Vi kan simplificere regningen ved at antage, at alle molekyler har middelhastigheden $\bar{v}$. Strømmen af molekyler ovenfra gennem a , fra retninger mellem vinklerne Θ og $\Theta + d\Theta$, bliver så:

$$a\dot{n}(\Theta) d\Theta = -n(z)a\frac{\bar{v}}{2} \cos \Theta \sin \Theta d\Theta \quad (7.32)$$

$$= (n(0) + \frac{dn}{dz}l \cos \Theta)a\frac{\bar{v}}{2} \cos \Theta d\cos \Theta. \quad (7.33)$$

Her skal Θ ligge mellem 0 og $\frac{\pi}{2}$. Strømmen fra et rumvinklelement, der ligger under planen $z = 0$, er givet ved præcist samme udtryk, hvor blot Θ er en vinkel mellem $\frac{\pi}{2}$ og π . Den samlede partikelstrømtæthed $\dot{n}$ fås derfor ved en integration af udtrykket ovenfor fra $\Theta = 0$ til $\Theta = \pi$:

$$\dot{n} = \int_0^\pi \dot{n}(\Theta) d\Theta \quad (7.34)$$

$$= -\int_0^\pi n(z)\frac{\bar{v}}{2} \cos \Theta \sin \Theta d\Theta \quad (7.35)$$

$$= \int_{u=1}^{u=-1} (n(0) + \frac{dn}{dz}lu)\frac{\bar{v}}{2}u du \quad (7.36)$$

$$= 0 + \frac{dn}{dz}l\frac{\bar{v}}{2} \left[\frac{1}{3}u^3 \right]_1^{-1} \quad (7.37)$$

$$\dot{n} = -\frac{dn}{dz}l\bar{v}\frac{1}{3}. \quad (7.38)$$

Integrationen er udført ved hjælp af substitutionen $u = \cos \Theta$. Man ser, at diffusionskoefficienten er:

$$D = \frac{1}{3}l\bar{v}. \quad (7.39)$$

Beregningen forudsætter, at der ikke foregår strømning eller *termodiffusion* i gassen. Ved en måling af D skal man altså undgå tryk- og temperaturgradienter. I nitrogen ved stuetemperatur og atmosfæretryk er D af størrelsesordenen $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.

7.6 Varmedningsevne og viskositet

Også varmedning og gnidningsmodstand af en gas afhænger af den frie middelvejlængde.

Varmedningsevnen κ kan defineres således: man forestiller sig gassen i hvile, altså uden strømning, indesluttet i en cylinder med isolerende væg. Hvis temperaturerne i cylinderens to ender er forskellige, vil der strømme varme gennem gassen fra den varme ende mod den kolde. Ved varmestrømtætheden $\dot{q}$ forstår man den overførte varmeenergi pr. tid divideret med cylinderens tværsnitsareal. I cylinderens længderetning z vil der være en temperaturgradient dT/dz . Hvis $\dot{q}$ ikke er for stor, vil der ikke foregå strømning, og $\dot{q}$ er da proportional med temperaturgradienten (Fourier's lov):

$$\dot{q} = -\kappa \frac{dT}{dz}. \quad (7.40)$$

Denne ligning definerer κ .

Ved en regning, der er analog til ovenstående beregning af diffusionskoefficienten, kan man vise, at

$$\kappa = \frac{1}{3} n c'_V l \bar{v}, \quad (7.41)$$

hvor c'_V betyder varmekapaciteten pr. molekyle. Varmedningsevnen er altså proportional med den varme, hvert molekyle kan bringe med sig, med den afstand, molekylet flyver frit, og med dets hastighed.

For at definere gassens viskositet η kan man tænke sig følgende forsøg. Vi lader gassen strømme igennem et rør med cirkulært tværsnit af diameter d . Gassen strømmer med volumenhastigheden $\dot{V}$. På grund af gnidningsmodstand i gassen kan strømmen kun opretholdes, hvis der er en trykforskel mellem rørets to ender. Der er, med andre ord, en trykgradient dp/dz i rørets længderetning. Ved små strømningshastigheder er trykgradienten proportional med hastigheden $\dot{V}$ og omvendt proportional med d^4 :

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{128}{\pi d^4} \eta \dot{V}. \quad (7.42)$$

Ud fra denne ligning kan man bestemme viskositeten η .

I den kinetiske gasteori finder man følgende formel for viskositeten:

$$\eta = \frac{1}{3} n m l \bar{v}. \quad (7.43)$$

Der er en slående lighed med formelen for κ , bortset fra, at molekylmassen m her erstatter varmekapaciteten. Det kommer af, at der i dette tilfælde overføres mekanisk impuls (bevægelsesmængde) mellem forskellige dele af gassen; man regner nemlig med, at gassen står stille ved rørvæggen og har sin største hastighed i rørets akse.

Statistisk fysik



Ludwig Eduard Boltzmann (1844 - 1906)

8 Statistisk Fysik

8.1 Den barometriske højdefordeling

I afsnittet om temperaturvariationen i troposfæren fandt vi betingelsen for ligevægt i en ideal gas i et tyngdefelt. Betingelsen blev udtrykt i følgende differentiaalligning (side 42, ligning (3.18)):

$$\frac{dp}{dz} = -p \frac{mg}{kT}. \quad (8.1)$$

Vi valgte dengang at betragte ligevægt med hensyn til bevægelse i den lodrette z -retning, hvorunder gassen undergik adiabatisk afkøling. Som omtalt kunne vi imidlertid have valgt andre betingelser, og lad os nu *forlange*, at gassens temperatur er den samme overalt, altså at gassen er i termisk ligevægt: $T = \text{konstant}$. Denne betingelse foreligger, når gassen befinder sig i en lukket beholder, hvis vægge har temperaturen T . Ligningen (8.1) indeholder så kun een funktion af z , nemlig $p = p(z)$ og kan integreres direkte:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{mg}{kT} dz \quad (8.2)$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{mg}{kT} z \quad (8.3)$$

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right). \quad (8.4)$$

p_0 betyder tydeligtvis trykket ved højden $z = 0$. Ved hjælp af den ideale gasligning kan vi indføre molekyltætheden $n = p/(kT)$ og finder

$$n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right). \quad (8.5)$$

Denne formel kaldes den barometriske højdeformel og angiver altså, hvordan partikeltætheden afhænger af højden i en gas, hvor temperaturen er den samme overalt, og hvor der ikke foregår strømning.

Størrelsen $\epsilon_{pot} = mgz$ er den potentielle energi for en partikel af massen m i tyngdefeltet, regnet i forhold til energien i højden $z = 0$. Højdeformlen kan altså også skrives:

$$n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{\epsilon_{pot}}{kT}\right). \quad (8.6)$$

Højdeformlen kan fortolkes som en statistisk fordeling. Ifølge (8.6) er sandsynligheden for at finde et molekyle i en højde mellem z og $z + dz$, indenfor et volumenelement $dx dy dz$, pr. partikel:

$$P(z) dz dx dy = P_0 \exp\left(-\frac{\epsilon_{pot}}{kT}\right) dz dx dy, \quad (8.7)$$

hvor P_0 betyder den tilsvarende sandsynlighed ved højden 0. Værdien af P_0 må fastlægges ved normeringsbetingelsen

$$\int_V P(z) dx dy dz = 1, \quad (8.8)$$

hvor integrationen skal foretages over det betragtede rumfang V . Hvis der er N molekyler tilstede, kunne man også skrive normeringsbetingelsen således:

$$\int_V N P(z) dx dy dz = N, \quad (8.9)$$

idet sandsynligheden kan opfattes som den brøkdel af samtlige molekyler, der befinder sig indenfor det givne volumenelement.

Ligning (8.7) antyder, at sandsynligheden for at finde et molekyle indenfor et volumenelement af en given størrelse og form $d^3r = dx dy dz$ ikke afhænger direkte af den betragtede position $\mathbf{r}$, men snarere af den energi ϵ , som partiklen har, når den befinder sig på det pågældende sted. Dette er et helt alment træk ved den statistiske fysik, som vi senere skal tillade os at generalisere. Udtrykt i en ligning lyder denne påstand vedrørende sandsynligheden P foreløbigt:

$$P(\mathbf{r}) d^3r = P(\epsilon) d^3r. \quad (8.10)$$

8.2 Hastighedsfordelingen

Højdeformlen i foregående afsnit vil nu blive brugt til at begrunde hastighedsfordelingens form. Vi skal atter se, at partikelenergien er den variabel, der bestemmer sandsynligheden. I næste afsnit generaliseres resultaterne til Boltzmann fordelingen.

Under udledelsen af den barometriske højdeformel blev det antaget, at gassen - makroskopisk set - er i hvile. Set på det mikroskopiske niveau farer molekylerne omkring, med kinetiske energier, der i gennemsnit er af

størrelsesordenen kT . Lige før fandt vi molekylerne rumlige fordeling i en beholder i et potentialfelt. Nu skal vi se på fordelingen i hastighedsrummet.

Vi betragter to vandrette planer i beholderen, $z = 0$ og $z = z_1 > 0$. z_1 skal vælges mindre end den frie middelvejlængde l , så at molekyler, der krydser den ene plan, har en god chance for at nå den anden uden sammenstød med andre molekyler. Et molekyle, der passerer $z = 0$ med en positiv hastighedskomponent v_z , vil p. gr. a. tyngdefeltet kun kunne nå en vis maksimal højde (toppen af en kasteparabel). Hvis v_z er stor nok, vil molekylet passere planen $z = z_1$. Betingelsen herfor er, at $v_z > v_1$, hvor v_1 er givet ved

$$\frac{1}{2}mv_1^2 = mgz_1. \quad (8.11)$$

Vi indfører nu en (foreløbig ubekendt) fordelingsfunktion $g(v_z)$. Dens betydning skal være, at $g(v_z) dv_z$ angiver den brøkdel af molekylerne, hvis hastighedskomponent i z -retningen ligger mellem v_z og $v_z + dv_z$. Hvis molekyltætheden ved $z = 0$ er n_0 , så er tætheden af molekyler omkring $z = 0$, der har $v_z > 0$:

$$n_0^+ = n_0 \int_0^\infty g(v_z) dv_z. \quad (8.12)$$

For at finde partikelstrømtætheden gennem planen $z = 0$ skal der multipliceres med hastigheden v_z (sammenlign med en tæt trafikstrøm ad en landevej: hvis man vil finde antallet af biler, der pr. time passerer et bestemt punkt, kan man gange antallet af biler pr. kilometer med hastigheden i kilometer pr. time). Partikelstrømtætheden opad gennem planen $z = 0$ bliver:

$$\dot{n}_0^+ = n_0 \int_0^\infty v_z g(v_z) dv_z. \quad (8.13)$$

Det er kun en del af disse partikler, der har tilstrækkelig hastighed til også at passere planen $z = z_1$. Deres strømtæthed er

$$\dot{n}_0^+(v_z > v_1) = n_0 \int_{v_1}^\infty v_z g(v_z) dv_z. \quad (8.14)$$

Analogt med (8.13) kan den opadgående partikelstrøm gennem planen $z = z_1$ skrives:

$$\dot{n}(z_1)^+ = n(z_1) \int_{v_1}^\infty v_z g(v_z) dv_z, \quad (8.15)$$

hvor $n(z_1)$ betyder partikeltætheden omkring $z = z_1$. De to strømtætheder, (8.14) og (8.15) må være ens:

$$\dot{n}_0^+(v_z > v_1) = \dot{n}(z_1)^+. \quad (8.16)$$

Ifølge højdeformlen har vi:

$$n(z_1) = n_0 \exp\left(-\frac{mgz_1}{kT}\right) = n_0 \exp\left(-\frac{mv_1^2}{2kT}\right). \quad (8.17)$$

Når vi i (8.16) indsætter dette samt udtrykkene for strømtæthederne, får vi:

$$n_0 \int_{v_1}^{\infty} v_z g(v_z) dv_z = n_0 \exp\left(-\frac{mv_1^2}{2kT}\right) \int_0^{\infty} v_z g(v_z) dv_z. \quad (8.18)$$

Vores argument, som egentligt er simpelt (jvnfr. ligning (8.16)), har altså ført os til en meget kompliceret ligning! Det vil imidlertid ikke tage os mange øjeblikke at finde, hvilken form funktionen $g(v_z)$ må have.

Integralligningen (8.18) skal forstås på følgende måde: den ubekendte funktion $g(v_z)$ skal have en sådan form, at ligningen er identisk opfyldt, når ligningens eneste variabel, nemlig v_1 , varieres. Det bestemte integral på højre side afhænger ikke af v_1 og er derfor blot en konstant, α . Ved at forkorte ligningen med n_0 og ombytte integrationsgrænserne i det første integral får man:

$$-\int_{\infty}^{v_1} v_z g(v_z) dv_z = \alpha \exp\left(-\frac{mv_1^2}{2kT}\right), \quad (8.19)$$

Vi differentierer nu begge sider med hensyn til v_1 . Når man differentierer et bestemt integral med hensyn til den øvre integrationsgrænse, får man integrandens værdi ved denne grænse:

$$-v_1 g(v_1) = -\frac{m}{2kT} 2v_1 \alpha \exp\left(-\frac{mv_1^2}{2kT}\right). \quad (8.20)$$

Heraf fås det søgte resultat:

$$g(v_z) = \alpha_1 \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right). \quad (8.21)$$

α_1 er en ny konstant, der sammenfatter de konstante faktorer i (8.20).

I den kinetiske teori har vi antaget, at alle bevægelsesretninger er lige gode, altså at hastighedsvektorenes fordeling i hastighedsrummet er kuglesymmetrisk. Dette er i strid med ovenstående argument, hvor tyngdefeltets retning spiller en særlig rolle. Hyppige og tilfældige kollisioner mellem molekylerne bevirker imidlertid en udjævning mellem retninger, så den kuglesymmetriske fordeling bliver en god tilnærmelse, såfremt der ikke foreligger helt ekstreme betingelser. Heraf følger, at fordelingsfunktionerne for v_x og for v_y også må være af formen (8.21), i hvert fald tilnærmelsesvis. Hvis vi spørger om, hvilken brøkdel af molekylerne, som har deres hastighed beliggende indenfor et volumenelement i hastighedsrummet, $d^3v = dv_x dv_y dv_z$ omkring hastighedsvektoren $\mathbf{v}$, så er svaret

$$g(v_x)g(v_y)g(v_z) d^3v = \alpha_3 \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) d^3v \quad (8.22)$$

eller

$$g(v_x)g(v_y)g(v_z) d^3v = \alpha_3 \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right) d^3v, \quad (8.23)$$

Eksponenten i eksponentialfunktionen ses at være lig med minus den kinetiske energi af den enkelte partikel divideret med kT . Hvis vi på må og få plukker et enkelt molekyle ud, så er sandsynligheden for, at dets hastighed ligger i det angivne differentielle område af hastighedsrummet altså:

$$P(\mathbf{v}) d^3v = P(\epsilon) d^3v. \quad (8.24)$$

Opgave 8.2 Et iltmolekyle falder frit 1 cm. Sammenlign den kinetiske energi, som det herved erhverver, med molekylernes termiske middelenergi ved stuetemperatur.

8.3 Boltzmann fordelingen

For en gas i termisk ligevægt i et tyngdefelt har vi nu fundet molekylernes fordeling, både i koordinatrummet og i hastighedsrummet. Et molekyles totale energi ϵ er summen af den potentielle og den kinetiske energi. Vi kan sammenfatte formlerne (8.10) og (8.24) i ligningen

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^3r d^3v = P(\epsilon) d^3r d^3v, \quad (8.25)$$

hvor

$$P(\epsilon) = \alpha_B \exp \frac{-\epsilon}{kT}. \quad (8.26)$$

Dens betydning er følgende: Vi tænker os på en eller anden tilfældig måde at vælge et enkelt molekyle ud og måle dets stedkoordinater og hastighedsvektor. Ligning (8.25) angiver sandsynligheden for, at molekylets stedvektor ligger indenfor rumelementet d^3r omkring stedet $\mathbf{r}$ og at *samtidigt* hastighedsvektoren ligger inden for elementet d^3v i hastighedsrummet ved hastigheden $\mathbf{v}$.

Ligningen følger af de nævnte formler, fordi $P(\epsilon)$ er en eksponentialfunktion af ϵ . Vi har jo (med forhåbentlig letforståelige betegnelser):

$$P(\epsilon_{pot})P(\epsilon_{kin}) = P(\epsilon_{pot} + \epsilon_{kin}) = P(\epsilon_{total}). \quad (8.27)$$

Boltzmann fordelingen (8.25) skal bruges med varsomhed, og man må ikke glemme den tilhørende forklaring af, hvad ligningen betyder. Ligningen angiver *ikke* sandsynligheden for at finde energien ϵ . Hvis gasbeholderen f. eks. er en kegle med spidsen øverst, så vil man allerede af den grund finde en overvægt af molekyler med en lav potentiel energi. Og ved udledelsen af Maxwells hastighedsfordeling var vi nødt til at tage i betragtning, at vi fandt samme kinetiske energi på en hel kugleflade i hastighedsrummet (faktoren $4\pi v^2$).

Boltzmann fordelingen anvendes ikke kun på gasser, men på ethvert klassisk system, der indeholder et stort antal ens partikler eller ens delsystemer i termisk ligevægt. Den gør det muligt at beregne de (makroskopiske) termodynamiske variable for et system ud fra de mikroskopiske egenskaber. Vi skal ikke her komme ind på den mere præcise og generaliserede formulering, som er nødvendig for en konsistent udvikling af teorien og for mange anvendelser, men i stedet illustrere Boltzmann fordelings betydning gennem nogle vigtige eksempler i det følgende.

I nogle af de tilfælde, hvor det er nødvendigt at bruge en kvantemekanisk beskrivelse, finder Boltzmann fordelingen ligeledes anvendelse. I det hele taget har Boltzmann fordelingen gyldighed for alle systemer, hvis blot temperaturen er tilstrækkeligt høj.

8.4 Kvantesystemer 1: to niveauer

Den statistiske behandling af kvantesystemer kan i mange tilfælde gå nemmere end for klassiske systemer. Grunden er, at i kvantemekanikken kan man ofte nøjes med at se på et antal diskrete tilstande for det betragtede system.

Vi vil se på det simplest tænkelige eksempel: et stort antal, N , ens partikler, der hver især kun kan eksistere i een af to tilstande, hvis energier, ϵ_1 og ϵ_2 , er forskellige. Energitilstandene er illustreret i figur 8.1.

Sådanne systemer er kendt i forbindelse med fænomenet *paramagnetisme*. Det kan forekomme i faste stoffer, hvis disse indeholder atomare magneter (elektroner eller atomkerner). I et magnetfelt vil enhver permanent magnets energi afhænge af vinklen mellem magnetens retning (lad os sige fra nordpol til sydpol) og feltets retning. For elektroner og for visse atomkerner tillader kvantemekanikken kun to orienteringer: modsat feltet eller ensrettet med feltet. Den sidstnævnte orientering giver den laveste energi ϵ_1 , mens orienteringen modsat feltet (som kun kan nås fra ϵ_1 ved at udføre arbejde på magneten) har den højere energi ϵ_2 .

På dette system kan man anvende Boltzmann fordelingen. Det forudsættes, at partiklerne (de atomare magneter) ikke påvirker hinanden: Hvis en given partikel er i tilstanden ϵ_1 , f. eks., så må denne omstændighed i sig selv ikke have indflydelse på, om en nabopartikel er i ϵ_1 eller i ϵ_2 , og heller ikke på værdierne af ϵ_1 og ϵ_2 .

Boltzmann fordelingen kan nu fortælle, hvor mange partikler, der befinder sig i det nederste niveau (N_1) og i det øverste (N_2). N_1 og N_2 er ikke uafhængige for vi har, at $N_1 + N_2 = N$. Den brøkdel af partiklerne, som er i det øverste niveau, er

$$\frac{N_2}{N} = \alpha_B \exp \frac{-\epsilon_2}{kT}. \quad (8.28)$$

For det nederste niveau fås tilsvarende:

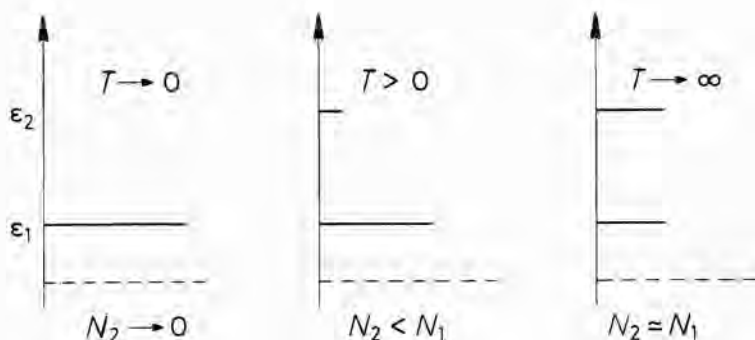
$$\frac{N_1}{N} = \alpha_B \exp \frac{-\epsilon_1}{kT}. \quad (8.29)$$

Summen af de to brøkdele skal være 1 (normering). Heraf findes α_B :

$$\alpha_B = \left(\exp \frac{-\epsilon_1}{kT} + \exp \frac{-\epsilon_2}{kT} \right)^{-1}. \quad (8.30)$$

Systemets energi er

$$U = N_1 \epsilon_1 + N_2 \epsilon_2. \quad (8.31)$$



Figur 8.1: Befolkningstal i et to-niveau system ved forskellige temperaturer. Længden af de vandrette linier repræsenterer befolkningens størrelse i det pågældende niveau

Man kan også beregne middelenergien pr. partikel, $\bar{\epsilon} = U/N$:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon_1 \exp \frac{-\epsilon_1}{kT} + \epsilon_2 \exp \frac{-\epsilon_2}{kT}}{\exp \frac{-\epsilon_1}{kT} + \exp \frac{-\epsilon_2}{kT}}. \quad (8.32)$$

Af forholdet

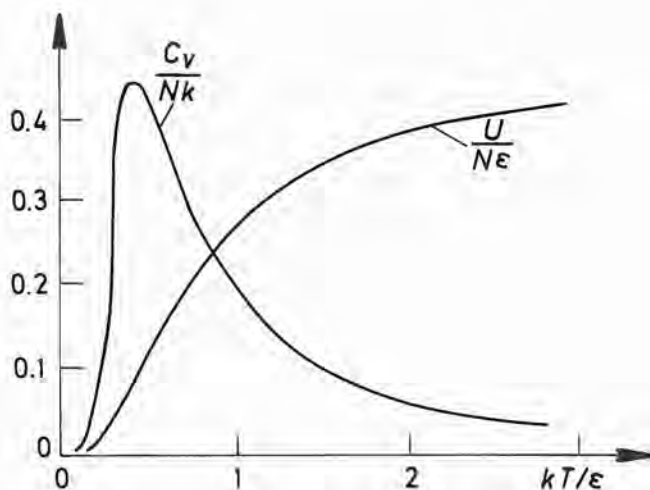
$$\frac{N_2}{N_1} = \exp \left(-\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{kT} \right) \quad (8.33)$$

kan man beregne temperaturen:

$$T = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{k \ln \frac{N_1}{N_2}}. \quad (8.34)$$

Sammenhængen mellem temperaturen og befolkningstallene N_2 og N_1 er illustreret på figur 8.1.

De laveste temperaturer, der kendes, er frembragt ved såkaldt *kernemagnetisk køling*, hvor man udnytter de små magneter, som f. eks. atomkernerne i kobber udgør. Formlen (8.34) forklarer, hvordan man bærer sig ad. Først gør man forholdet (8.33) så lille som muligt ved at køle systemet til en lav temperatur (ca. 10 mK) i et kraftigt magnetfelt, hvor energiforskellen (som er proportional med feltstyrken) er stor. Herefter isoleres systemet,



Figur 8.2: Energi og varmekapacitet af et to-niveau system som funktion af temperaturen.

og man reducerer feltstyrken. Herved aftager energiforskellen, og man ser af ligning (8.34), at temperaturen må falde, idet den er proportional med energiforskellen. Læseren vil måske synes, at dette lyder lidt kunstigt som kølemetode. Den virker imidlertid, og kobberstykket kan afkøle andre genstande. Ved hjælp af to køletrin i serie har man afkølet atomkernerne i sølv til en temperatur under 1 nK.

Opgave 8.4 Beregn varmekapaciteten af et to-niveau system som funktion af temperaturen. Regningen er nemmest, hvis man sætter $\epsilon_1 = 0$ og kalder $\epsilon_2 - \epsilon_1$ for ϵ . Resultatet er afbildet i figur 8.2. Det karakteristiske maksimum i C_V kaldes en Schottky-anomali.

8.5 Kvantesystemer 2: harmonisk oscillator

Vi skal nu se på et system, der tilsyneladende er umådeligt kompliceret, fordi det har uendeligt mange energiniveauer: den harmoniske oscillator. Under forhold, der kræver en kvantemekanisk beskrivelse, må man tage i betragtning, at energi kun kan udveksles i kvanter, hvis størrelse er $h\nu$, hvor h er Plancks konstant, og ν er oscillatorens egenfrekvens. Oscillatoren kan

derfor kun antage de diskrete energier:

$$\epsilon_n = (n + \frac{1}{2})h\nu, \quad (8.35)$$

hvor n er et helt, positivt tal eller 0. Konstanten $\frac{1}{2}$ er medtaget for at være i overensstemmelse med en strengere kvantemekanisk beskrivelse, men kan for vores formål fjernes ved at vælge et andet nulpunkt for energien. Vi regner altså i det følgende med $\epsilon_n = nh\nu$.

Vi betragter et stort antal, N , oscillatorer med samme egenfrekvens ν . Brøkdelen af oscillatorer, som er i det n 'te niveau, er

$$P_n = \frac{N_n}{N} = \alpha_B \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{kT}\right). \quad (8.36)$$

Normeringskonstanten α_B beregnes af

$$\alpha_B^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{nh\nu}{kT}\right). \quad (8.37)$$

Summen er en uendelig kvotientrække. Summationen giver

$$\alpha_B = 1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right). \quad (8.38)$$

Ligning (8.36) bliver således:

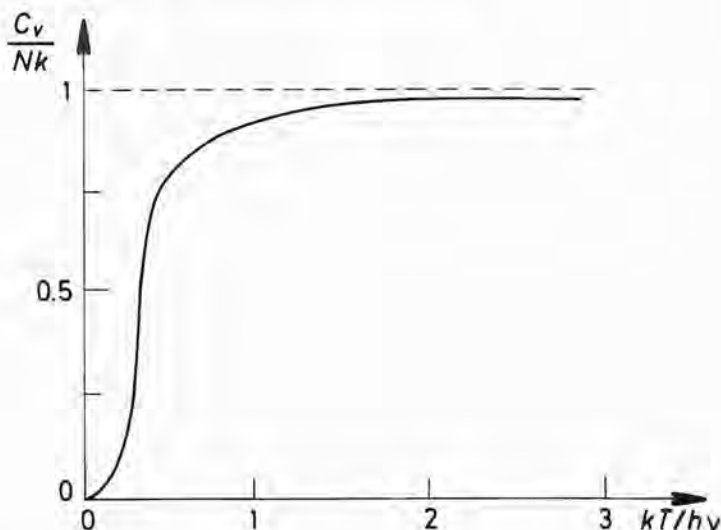
$$P_n = \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right) \exp\left(-\frac{nh\nu}{kT}\right). \quad (8.39)$$

Systemets energi er

$$U = \sum_{n=0}^{\infty} N_n \epsilon_n = N \sum_{n=0}^{\infty} P_n nh\nu. \quad (8.40)$$

I det sidste udtryk optræder summen

$$\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \exp\left(-\frac{nh\nu}{kT}\right), \quad (8.41)$$



Figur 8.3: Varmekapacitet pr. oscillator af et system af harmoniske oscillatorer.

som kan beregnes ved at differentiere rækken for $(\alpha_B)^{-1}$ efter $z = h\nu/kT$. Det giver formlen

$$-\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nz} = -\frac{e^{-z}}{(1 - e^{-z})^2}. \quad (8.42)$$

Vi kan nu finde middelenrgien pr. oscillator, $\bar{\epsilon} = U/N$:

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}. \quad (8.43)$$

Ved høje temperaturer går denne middelenrgi imod værdien kT . Ved lave temperaturer nærmer den sig nul. Systemets varmekapacitet kan findes ved at differentiere middelenrgien efter temperaturen. Figur 8.3 viser dens temperaturafhængighed. Bemærk især, at ved høje temperaturer nærmer varmekapaciteten (pr. oscillator) sig værdien k .

Resultaterne af dette afsnit danner grundlag for at forstå de faste stoffers varmekapacitet, som vi har diskuteret i kapitel 3. En mængde af et fast stof på N atomer kan siges at indeholde $3N$ oscillatorer, idet hvert atom kan foretage svingninger i alle tre dimensioner. I højtemperaturgrænsen har dette system energien $3NkT$ og dermed varmekapaciteten $3Nk$ (Dulong og

Petit's lov). For et stof, der kun indeholder een slags atomer i et regelmæssigt krystalgitter kan det tænkes, at alle oscillatorerne har samme egenfrekvens (Einstein modellen). Varmekapaciteten vil da følge forløbet i fig. 8.3.

Opgave 8.5 Beregn den funktion, som er afbildet i fig. 8.3

8.6 Planck's strålingslov

I kapitel 5 behandlede vi en fotongas termodynamisk og fandt, at dens energitæthed u måtte være proportional med T^4 . Fotonerne tænkes indeholdt i en lukket beholder, et hulrum, hvorfor der også tales om hulrumsstråling. Man kan måle u ved at iagttage intensiteten af den stråling, der undslipper fra hulrummet gennem et lille hul i væggen.

Hvis alle fotonerne i hulrummet havde den samme energi ϵ , så ville deres tæthed være $n = u/\epsilon$. Ifølge formelen for effusion vil partikelstrømtætheden gennem hullet da være

$$\dot{n} = \frac{1}{4}nc = \frac{uc}{4\epsilon}, \quad (8.44)$$

hvor c er fotonernes hastighed (lyshastigheden). Energistrømtætheden (intensiteten) bliver så

$$I = \dot{n}\epsilon = \frac{1}{4}uc, \quad (8.45)$$

altså proportional med energitætheden u .

Indtil nu har vi ikke bekymret os om, hvorvidt fotonerne i hulrummet kunne have forskellige frekvenser ν . På grund af lysets interferens kan der kun eksistere bølger, som giver anledning til stående svingninger i hulrummet. Betingelsen herfor er, at den halve bølgelængde går et helt antal gange op i karakteristiske dimensioner af hulrummet. Hvis dette er en kasse, vil dennes kantlængder være karakteristiske dimensioner. Ud fra en sådan overvejelse kan man vise, at tætheden af "tilladte" fotonfrekvenser mellem ν og $\nu + d\nu$ er:

$$n(\nu) d\nu = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} d\nu. \quad (8.46)$$

Bemærk, at der ikke er nogen øvre grænse for ν : hvis en vis bølgelængde λ_1 opfylder betingelsen for stående bølger, så vil alle bølgelængder λ_1/i , hvor i er et helt tal, også opfylde betingelsen.

Man kan betragte hver af de tilladte svingningsmuligheder (modes) som en harmonisk oscillator. Hvis nu hver af disse har den klassiske middelenergi

kT , føres man til det absurde resultat, at energitætheden i hulrummet er uendelig stor. Da tætheden af oscillatorer vokser som ν^2 , er det ved de høje frekvenser, at det går galt, hvorfor man i slutningen af 1800-årene talte om en "ultravioletkatastrofe".

Det var på denne baggrund, at Max Planck (1858-1947) indførte sin kvantehypotese. Han viste (1900), at en kvantisering af den harmoniske oscillator (som i det foregående afsnit) ikke alene kunne fjerne ultravioletkatastrofen, men oven i købet også gøre rede for frekvensfordelingen i hulrumsstrålingen.

Vi lader hver oscillator have middelen energien $\bar{\epsilon}$, ligning (8.43). Energitætheden $u(\nu) d\nu$ i frekvensintervallet $[\nu, \nu + d\nu]$ bliver så:

$$u(\nu) d\nu = n(\nu) \overline{\epsilon(\nu, T)} d\nu. \quad (8.47)$$

Ved indsættelse finder man Planck's strålingslov:

$$u(\nu) = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}. \quad (8.48)$$

$u(\nu)$ er vist i fig.(8.4)

Den totale energitæthed fås ved integration over alle frekvenser:

$$u = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}. \quad (8.49)$$

Strålingsintensiteten I fås heraf ved at multiplicere med $\frac{c}{4}$. For at lette integrationen indføres $z = h\nu/kT$ som ny integrationsvariabel, og man får:

$$I = \frac{2\pi (kT)^4}{c^2 h^3} \int_0^\infty \frac{z^3 dz}{e^z - 1}. \quad (8.50)$$

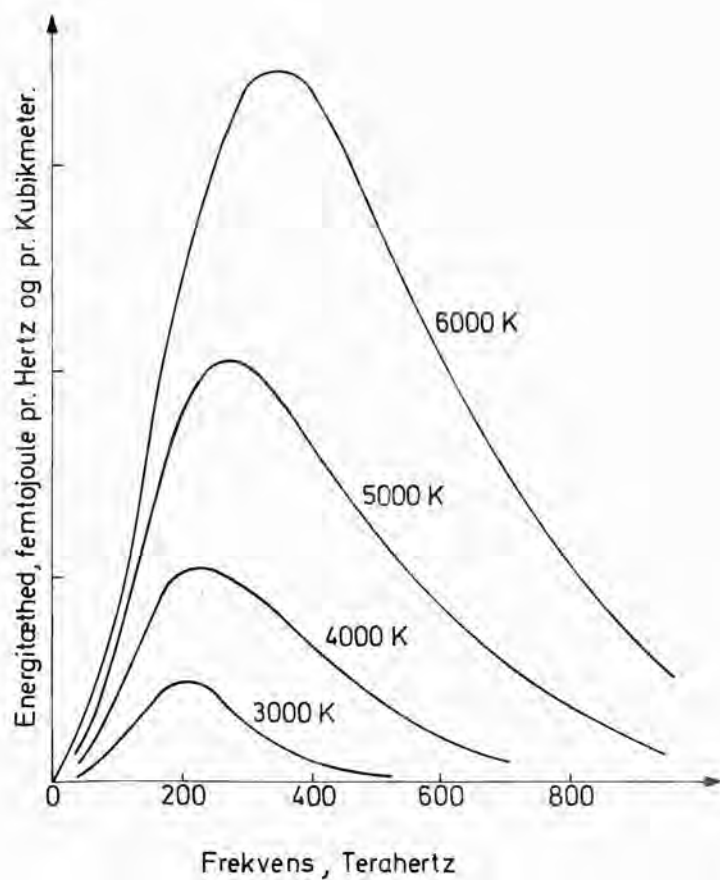
Det bestemte integral giver en konstant, og man ser altså, at I er proportional med T^4 (Stefan-Boltzmann's lov):

$$I = \sigma T^4. \quad (8.51)$$

Stefan-Boltzmann konstanten σ bliver:

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3}, \quad (8.52)$$

idet integralet, som kan findes i en tabel, er lig med $\pi^4/15$.



Figur 8.4: Hulrumsstrålingens energitæthed ved forskellige temperaturer som funktion af frekvensen ν .

8.7 Gassernes varmekapacitet

8.7.1 ligefordelingsloven

Under diskussionen i kapitel 3 af gassernes varmekapacitet blev den klassiske ligefordelingslov fremsat på grundlag af en mildest talt løs argumentation. I dette afsnit skal vi se, hvordan den følger af Boltzmann fordelingen.

Vi betragter som før et stort antal, N af ens partikler. En partikels energi ϵ kan afhænge af stedkoordinater og hastighedskomponenter (måske også af andre parametre, men så bliver den statistiske formulering mere besværlig). Lad os nu antage, at f. eks. koordinaten y kun indgår i energien med et led af formen ay^2 , hvor a er en konstant:

$$\epsilon = ay^2 + \epsilon' \quad (8.53)$$

Leddene ϵ' kan afhænge på vilkårlig måde af de øvrige variable, men afhænger ikke af y .

Vi vil nu beregne den termiske middelværdi af leddet ay^2 , d. v. s. det bidrag til systemets samlede energi, som et gennemsnitsmolekyle leverer gennem dette led. Energien ay^2 vægtes med sandsynligheden (8.25), og der integreres over systemets volumen og over alle tilladte hastigheder (fra $-\infty$ til $+\infty$ for hver komponent):

$$\overline{ay^2} = \alpha_B \int \int ay^2 \exp \frac{-\epsilon}{kT} d^3r d^3v. \quad (8.54)$$

Her og i de nærmest følgende ligninger er integrationsgrænserne underforstået. α_B findes af normeringsbetingelsen:

$$1 = \alpha_B \int \int \exp \frac{-\epsilon}{kT} d^3r d^3v. \quad (8.55)$$

α_B indsættes i (8.54):

$$\overline{ay^2} = \frac{\int \int ay^2 \exp \frac{-\epsilon}{kT} d^3r d^3v}{\int \int \exp \frac{-\epsilon}{kT} d^3r d^3v}. \quad (8.56)$$

Tælleren kan splittes op i to faktorer:

$$\int ay^2 \exp \frac{-ay^2}{kT} dy \int \int \exp \frac{-\epsilon'}{kT} dx dz d^3v, \quad (8.57)$$

fordi ϵ' ikke afhænger af y . Tilsvarende kan nævneren skrives på formen

$$\int \exp \frac{-ay^2}{kT} dy \int \int \exp \frac{-\epsilon'}{kT} dx dz d^3v, \quad (8.58)$$

og vi ser, at dobbeltintegralet er det samme i tæller og nævner og kan forkortes bort. Integrationen over y kan udstrækkes fra $-\infty$ til $+\infty$; da eksponentialfaktoren aftager hurtigt med voksende y , begås der ikke nogen stor fejl ved dette. Vi har altså:

$$\overline{ay^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} ay^2 \exp \frac{-ay^2}{kT} dy}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \frac{-ay^2}{kT} dy}. \quad (8.59)$$

Integralerne kan beregnes ved hjælp af formlerne i appendiks A.2, med $\lambda = a/kT$, og man finder til slut:

$$\overline{ay^2} = \frac{1}{2} kT. \quad (8.60)$$

På lignende måde kan man behandle et led af formen bv_z^2 . Dets middelværdi bliver ligeledes $\frac{1}{2}kT$. Vi ser heraf, at enhver variabel, som kun indgår i energien med et kvadratisk led, bidrager med $\frac{1}{2}kT$ til middelen energien. Dette er den klassiske ligefordelingslov.

Man ser umiddelbart, at en klassisk harmonisk oscillator har middelen energien kT , i overensstemmelse med højtemperaturgrænsen for en kvantiseret harmonisk oscillator.

8.7.2 molekylernes frihedsgrader

Et enatomigt molekyle har tre frihedsgrader: de tre stedkoordinater (Der ses bort fra interne frihedsgrader i det enkelte atom, som først anslås ved højere energier, end vi taler om her). Hvis energien er rent kinetisk, er den givet ved tre led, som er kvadratiske i hver sin hastighedskomponent. Middelen energien er derfor $\frac{3}{2}kT$ pr. molekyle. Den molære indre energi bliver $N_A \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}RT$, og for varmekapaciteten har man:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}R, \quad (8.61)$$

i overensstemmelse med erfaringen for ædelgasserne.

Vi er nu også i stand til at forstå de fleratomige gassers varmekapacitet, fig. 3.3. Vi nøjes med at se på toatomige molekyler.

Molekyler har indre frihedsgrader, som kan gøre sig gældende ved termiske energier. Et toatomigt molekyles energi indeholder 7 kvadratiske led:

translation: massecentrets kinetiske energi: 3 led.

rotation: om to akser, $\epsilon_{rot} = \frac{1}{2}I(\omega_1^2 + \omega_2^2)$: 2 led.

vibration: i længderetningen, harmonisk oscillator giver 2 led.

I betyder her inertimomentet om massecentret. Det er ens for to akser vinkelret på længderetningen.

Ved høje temperaturer kan man bruge den klassiske ligefordelingslov på alle 7 led, og varmekapaciteten bliver

$$C_V = \frac{7}{2}R. \quad (8.62)$$

En harmonisk oscillator har en karakteristisk temperatur T_k , bestemt ved

$$kT_k = h\nu. \quad (8.63)$$

Ved temperaturer omkring T_k varierer varmekapaciteten med temperaturen, men ved meget lavere temperaturer "indefryses" svingningerne, og varmekapaciteten falder til $\frac{5}{2}R$. For iltmolekyler ligger T_k omkring 2000 K.

Også rotationsfrihedsgraden kan "fryses". Det kommer af, at impulsmomentet er kvantiseret. Derfor er der for et givet molekyle en vis mindste rotationsenergi. Den tilsvarende karakteristiske temperatur er, igen for iltmolekyler, ca 4 K. I fig. 3.3 ses denne effekt tydeligt for brint. Her ligger også forklaringen på, at rotation omkring det toatomige molekyles længdeakse ikke tages i betragtning. Denne rotation vil først anslås ved temperaturer af størrelsesordenen 10^7 K.

I ovenstående diskussion er det forudsat, at molekylerne ikke vekselvirker indbyrdes.

8.8 Boltzmann's entropidefinition

8.8.1 et statistisk eksperiment

En sættekasse er som bekendt en stor, lav skuffe, inddelt i mange små rum. Vi tager en lidt speciel kasse, hvor alle rum er lige store. Tænk nu på et

eksperiment, hvor man drysser en håndfuld kugler ud over kassen på tilfældig måde, men dog sådan, at der højst falder een kugle i hvert rum. Kuglerne er ens. Hvis der er M rum og N kugler ($M > N$), hvor mange forskellige måder kan kuglerne så fordeles på? Det er en kombinatorisk opgave, hvor det drejer sig om at udtage N elementer blandt M . Det kan gøres på

$$W_1 = \frac{M!}{(M-N)!N!} \quad (8.64)$$

forskellige måder.

Vi vil sammenligne dette tilfælde med et eksperiment, hvor vi stiller en sættekasse magen til den første lige ved siden af, så der ialt er $2M$ rum. De N kugler kan nu fordeles på

$$W_2 = \frac{(2M)!}{(2M-N)!N!} \quad (8.65)$$

forskellige måder. Lad os beregne forholdet W_2/W_1 . Resultatet skal bruges på gasmolekyler i en beholder, og derfor vil vi benytte en approksimationsformel for $N!$, gældende for store N (Stirling's formel):

$$N! \simeq \left(\frac{N}{e}\right)^N, \text{ eller } \ln N! \simeq N(\ln N - 1). \quad (8.66)$$

Her er det nemmest at bruge Stirling's formel under den første form. Bemærk, at både i W_1 og i W_2 er der lige mange faktorer i tæller og nævner (henholdsvis M og $2M$ faktorer), så at faktoren $\frac{1}{e}$ vil kunne forkortes væk med det samme. Vi får så:

$$\frac{W_2}{W_1} \simeq \frac{(2M)^{2M} (M-N)^{M-N}}{M^M (2M-N)^{2M-N}}. \quad (8.67)$$

I grænsen $M \gg N$ bliver dette udtryk uafhængigt af M , og man finder

$$\frac{W_2}{W_1} \simeq 2^N. \quad (8.68)$$

For hver fordelingsmulighed med den første kasse er der altså kommet ca. 2^N muligheder i tilfældet med en dobbelt så stor kasse. Kvalitativt kan man sige, at der er mere uorden i tilfælde 2 end i tilfælde 1. I tilfælde 1 er der så meget styr på sagerne, at vi i det mindste er sikre på, at alle kuglerne er i første kasse. I forhold hertil aner vi i tilfælde 2 ikke, hvilken af de ca. 2^N nye kombinationer, systemet befinder sig i.

8.8.2 $S = k \ln W$

Boltzmann opdagede, at man kan definere et systems entropi i en given termodynamisk tilstand ud fra overvejelser som dem, vi lige har gjort. Systemets makroskopiske variable er givne. Man skal så finde ud af hvor mange forskellige mikroskopiske tilstande, der er forenelige med de givne makroskopiske parametre. Boltzmann brugte betegnelsen W for dette antal og definerede entropien ved ligningen

$$S = k \ln W. \quad (8.69)$$

k er den berømte *Boltzmann's konstant*.

Her bemærker man for det første, at entropien bliver en ekstensiv størrelse, som den skal. Hvis vi har et system A, hvis tilstand kan realiseres på W_A måder, og forener det med et system B, hvis tilstand kan realiseres på W_B måder, så kan det samlede systems tilstand realiseres på $W_A \cdot W_B$ måder, og dets entropi bliver

$$S_{A+B} = k \ln(W_A \cdot W_B) = k \ln W_A + k \ln W_B = S_A + S_B. \quad (8.70)$$

For det andet bemærker vi, at k netop har den værdi, som vi hele tiden har brugt. Det kan ses ved f. eks. at beregne entropitilvæksten for en ideal gas under en isotherm proces, som fører den fra en tilstand 1, hvor dens rumfang er V , til en tilstand 2 med rumfanget $2V$. Den mikroskopiske overvejelse svarer til eksemplet med sættekasserne ovenfor:

$$S_2 - S_1 = k \ln W_2 - k \ln W_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1} = Nk \ln 2. \quad (8.71)$$

I en termodynamisk beregning er den tilførte varmemængde ved den betragtede proces med en ideal gas:

$$Q = \nu RT \ln \frac{2V}{V} = NkT \ln 2. \quad (8.72)$$

Da processen er isotherm, er entropitilvæksten simpelthen Q/T , altså

$$S_2 - S_1 = Nk \ln 2, \quad (8.73)$$

i overensstemmelse med Boltzmann's definition.

Endelig bemærker man, at størrelsen W , i hvert fald i en vis kvalitativ forstand, er et mål for en tilstands termodynamiske sandsynlighed. Jo

flere måder en vis tilstand kan realiseres på, jo større er chancen for, at den faktisk foreligger. Når et system udvikler sig mod termodynamisk ligevægt, vil det "søge" i retning af den makroskopiske tilstand, som under de givne betingelser (f. eks. konstant total energi) har det største W , altså den største entropi (W kan også defineres uden for ligevægt).

Indholdet af 2. hovedsætning er med andre ord, at et system vil søge i retning af den *mest sandsynlige tilstand*. 2. hovedsætning er et udtryk for statistiske lovmæssigheder.

Spørgsmål: Antag, at det kvantemekaniske to-niveau system befinder sig i sin grundtilstand, d. v. s. at alle partikler befinder sig i det laveste energiniveau. Hvor stor er entropien ifølge Boltzmann's definition ?

Svaret på dette spørgsmål belyser *termodynamikkens 3. hovedsætning*, der siger, at ethvert systems entropi går imod en konstant (uafhængig af alle systemets parametre), når temperaturen går imod nul. En konsekvens heraf er, at det ikke er muligt at nå det absolutte temperaturnulpunkt i et endeligt antal skridt.

8.8.3 Eksempel: fra Boltzmann's entropi til temperatur

Som tidligere fremhævet er dette kapitel langt fra at være en systematisk fremstilling af den statistiske fysik. Boltzmann fordelingen er blevet postuleret i afsnittene 8.1-4 med udgangspunkt i et eksempel fra den klassiske fysik. Et alternativ havde været at postulere Boltzmann's entropidefinition. Det skal her illustreres ved at anvende termodynamikkens formler og Boltzmann's entropidefinition på det kvantemekaniske to-niveau system og derigennem udlede ligning (8.33), altså Boltzmann faktoren.

Vi anvender samme betegnelser som i afsnit 8.4, men vælger at sætte ϵ_1 til nul og kalder energiforskellen $\epsilon_2 - \epsilon_1$, for ϵ . Systemets energi bliver så $U = N_2 \epsilon$.

Ud fra differentialet $dU = T dS - p dV$ ser vi, at temperaturen er

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V. \quad (8.74)$$

To niveau systemets temperatur kan altså findes ved hjælp af ligningen:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial S}{\partial N_2}, \quad (8.75)$$

hvor indexet V er udeladt, fordi rumfanget alligevel ikke har nogen indflydelse på systemets energi eller entropi.

Entropien beregnes nu ved Boltzmann's definition. Den termodynamiske sandsynlighed W bliver

$$W = \frac{N!}{(N - N_2)!N_2!} \simeq \frac{(N)^N}{N_2^{N_2} (N - N_2)^{N - N_2}}. \quad (8.76)$$

For entropien har man:

$$\frac{S}{k} = \ln W \simeq N \ln N - (N - N_2) \ln(N - N_2) - N_2 \ln N_2. \quad (8.77)$$

Differentiation efter N_2 giver:

$$\frac{1}{kT} = \frac{1}{k\epsilon} \frac{dS}{dN_2} \simeq \frac{1}{\epsilon} (\ln(N - N_2) - \ln N_2 + 1 - 1) = \frac{1}{\epsilon} \ln \frac{N_1}{N_2}, \quad (8.78)$$

og heraf ser man, at

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right), \quad (8.79)$$

altså ligning (8.33).

8.8.4 Eksempel: termodynamisk ligevægt

I slutningen af kapitel 6 har vi set, at i et system, hvor energien U er givet, er betingelsen for termisk ligevægt, at entropien har sin størst mulige værdi.

For to-niveau systemet bemærker man, at hvis energien U er givet, så er befolkningstallet N_2 i det øverste niveau også bestemt, idet $U = N_2\epsilon$. Eksemplet ovenfor viser, at dermed er tillige entropien bestemt: to-niveau systemet er automatisk i termisk ligevægt.

Det er ikke vanskeligt at udbygge eksemplet til et system uden denne automatik. Hvis hver af de N partikler har tre niveauer til rådighed, f. eks. med energierne 0, ϵ og 2ϵ , så gælder der:

$$U = N_0 \cdot 0 + N_1\epsilon + 2N_2\epsilon. \quad (8.80)$$

Befolkningstallene i de tre niveauer er her betegnet med henholdsvis N_0 , N_1 og N_2 . Dette system har en frihedsgrad mere end to-niveau systemet, idet et givet U kun bestemmer summen $N_1 + 2N_2$. Beregner man nu den

termodynamiske sandsynlighed W og forlanger, at f. eks. N_2 skal have den værdi, der gør S maksimal, føres man til betingelsen

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{N_2}{N_1}. \quad (8.81)$$

Kun hvis denne betingelse er opfyldt, er systemet i termisk ligevægt.

Systemets temperatur kan findes på samme måde som for to-niveau systemet, men nu under iagttagelse af betingelsen (8.81). Resultatet bliver, at befolkningstallene er Boltzmann-fordelt, altså at hvert af forholdene i (8.81) er lig med $\exp(-\frac{\epsilon}{kT})$.

Appendix

A Matematiske formler

A.1 Tilstandsvariables afledede

Når tre variable x , y og z er indbyrdes afhængige gennem en enkelt ligning:

$$f(x, y, z) = 0, \quad (1.1)$$

findes der også relationer mellem deres partielle differentialkoefficienter.

Som følge af (1.1) er der kun to uafhængige variable. Vi vælger x og z . Lad os herefter tænke os (1.1) løst med hensyn til x :

$$x = x(y, z). \quad (1.2)$$

Vi kan så skrive differentialet af x på følgende måde:

$$dx = \frac{\partial x}{\partial y} dy + \frac{\partial x}{\partial z} dz. \quad (1.3)$$

Differentialet dy kan på tilsvarende vis skrives:

$$dy = \frac{\partial y}{\partial x} dx + \frac{\partial y}{\partial z} dz. \quad (1.4)$$

dy elimineres ved, at (1.4) indsættes i (1.3):

$$dx = \frac{\partial x}{\partial y} \left(\frac{\partial y}{\partial x} dx + \frac{\partial y}{\partial z} dz \right) + \frac{\partial x}{\partial z} dz. \quad (1.5)$$

Ved at ordne om på leddene får vi:

$$\left(1 - \frac{\partial x}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial x} \right) dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial z} + \frac{\partial x}{\partial z} \right) dz. \quad (1.6)$$

Da x og z er uafhængige, kan denne ligning kun være identisk opfyldt, hvis de to parenteser hver for sig er nul. Det giver:

$$\frac{\partial x}{\partial y} = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)^{-1}, \text{ og} \quad (1.7)$$

$$\frac{\partial x}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial z} = - \frac{\partial x}{\partial z}. \quad (1.8)$$

Ved at sammenholde de to sidste ligninger ser man, at

$$\frac{\partial x}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial x} = -1. \quad (1.9)$$

Som eksempel kan vi indsætte $(x, y, z) = (p, V, T)$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1. \quad (1.10)$$

A.2 Nogle nyttige rækkeudviklinger

I tilnærmede beregninger i fysikken kan det være nyttigt at bruge de første få led af potensrækkeudviklinger for de anvendte funktioner. Følgende lille udvalg er alle brugbare for $|x| \ll 1$.

$$(1+x)^{\frac{1}{2}} = 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 + \frac{1}{16}x^3 - \dots \quad (1.11)$$

$$(1+x)^{-1} = 1 - x + x^2 - x^3 + \dots \quad (1.12)$$

$$(1+x)^{-2} = 1 - 2x + 3x^2 - 4x^3 + \dots \quad (1.13)$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots \quad (1.14)$$

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots \quad (1.15)$$

$$\sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \dots \quad (1.16)$$

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \dots \quad (1.17)$$

A.3 Integraler med fordelingsfunktionen

Der er ofte brug for at beregne integraler af formen

$$I(n) = \int_0^{+\infty} v^n e^{-\lambda v^2} dv, \quad n = 0, 1, \dots, \quad (1.18)$$

hvor λ er en konstant. Ved differentiation med hensyn til λ på begge sider af lighedstegnet ser man, at

$$-\frac{dI(n)}{d\lambda} = \int_0^{+\infty} v^{n+2} e^{-\lambda v^2} dv = I(n+2). \quad (1.19)$$

Man behøver således kun at beregne $I(0)$ og $I(1)$ ved direkte integration. Integralerne for højere værdier af n følger af ovenstående ligning. De 6 første integraler følger her:

$$I(0) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \lambda^{-\frac{1}{2}} \quad I(1) = \frac{1}{2} \lambda^{-1}$$

$$I(2) = \frac{1}{4} \sqrt{\pi} \lambda^{-\frac{3}{2}} \quad I(3) = \frac{1}{2} \lambda^{-2}$$

$$I(4) = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \lambda^{-\frac{5}{2}} \quad I(5) = \lambda^{-3}.$$

$I(0)$ er beregnet på følgende måde:

$$[I(0)]^2 = \int_0^{+\infty} e^{-\lambda x^2} dx \int_0^{+\infty} e^{-\lambda y^2} dy = \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} e^{-\lambda(x^2+y^2)} dx dy. \quad (1.20)$$

Der indføres polære koordinater (r, Θ) i (x, y) -planen. Her er $x^2 + y^2 = r^2$, og arealelementet $dx dy$ skal erstattes af arealelementet $r dr d\Theta$. Man får:

$$[I(0)]^2 = \int_0^{+\infty} e^{-\lambda r^2} r dr \int_0^{\pi/2} d\Theta = \frac{1}{2\lambda} \int_0^{+\infty} e^{-\lambda r^2} d(\lambda r^2) \frac{\pi}{2}. \quad (1.21)$$

Heraf fås

$$[I(0)]^2 = \frac{\pi}{4\lambda} \left[-e^{-\lambda r^2} \right]_0^{+\infty} = \frac{\pi}{4\lambda}. \quad (1.22)$$

$I(1)$ er lettere at beregne:

$$I(1) = \int_0^{+\infty} v e^{-\lambda v^2} dv = \frac{1}{2\lambda} \int_0^{+\infty} e^{-\lambda v^2} d(\lambda v^2) = \frac{1}{2\lambda}. \quad (1.23)$$

B Systemer og processer

Et system kaldes: **når det:**

åbent	kan udveksle stof med omgivelserne (eks: benzinmotor)
lukket	ikke kan udveksle stof med omgivelserne, så antallet af atomer i systemet er konstant (lukket beholder; kemiske processer er tilladt)
afsluttet	hverken kan udveksle stof, varme eller arbejde med omgivelserne (lukket, varmeisoleret beholder; omgivelserne kan fuldstændigt ignoreres)

En proces kaldes: **når den foregår:**

adiabatisk	uden varmeudveksling med omgivelserne
isentropisk	ved konstant entropi (eks: adiabatisk, reversibel proces)
isobar	ved konstant tryk
isochor	ved konstant rumfang
isoterm	ved konstant temperatur

C Den internationale temperaturskala

Den internationale temperaturskala af 1990 (ITS-90) er en praktisk temperaturskala. Den er konstrueret således, at dens temperaturangivelser T_{90} stemmer overens med den termodynamiske temperatur indenfor den målenøjagtighed, som kunne realiseres på den tid, hvor skalaen blev aftalt (1989). Skalaen er etableret ved hjælp af en række termometriske fixpunkter og en række måleforskrifter for interpolation imellem fixpunkterne.

Fixpunkter i definitionen af ITS-90:

Stof:	Fixpunktets art)*:	T_{90} / K
helium, He	V	3-5
brint, H ₂	T	13,8033
H ₂ eller He	V	≈17
H ₂ eller He	V	≈20,3
neon, Ne	T	24,5561
ilt, O ₂	T	54,3584
argon, Ar	T	83,8058
kviksølv, Hg	T	234,3156
vand, H ₂ O	T	273,16
gallium, Ga	M	302,9146
indium, In	F	429,7485
tin, Sn	F	505,078
zink, Zn	F	692,677
aluminium, Al	F	933,473
sølv, Ag	F	1234,93
guld, Au	F	1337,33
kobber, Cu	F	1357,77

)* kode: V damptryk; T triplepunkt; M smeltepunkt; F frysepunkt.
I den benyttede brint skal ortho- og para-brint være i ligevægt.

Til at etablere andre temperaturer er der foreskrevet en række eksperimentelle metoder sammen med formler, der angiver T_{90} som funktion af den målte størrelse. Formlerne indeholder konstanter, hvoraf nogle er foreskrevne, mens andre skal findes ved kalibrering i fixpunkterne. Hver metode dækker sit temperaturområde:

1. *fra 0,65 K til 5,0 K*: Damptrykket af ^3He og ^4He .
2. *fra 3,0 K til neons triplepunkt*: Gastermometri med ^3He og ^4He .
3. *fra brints triplepunkt til sølvs frysepunkt*: Elektrisk modstand af en tråd fremstillet af ren platin.
4. *temperaturer over sølvs frysepunkt*: Planck's strålingslov.

De detaljerede forskrifter kan findes i H. Preston-Thomas: "The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)", *Metrologia* **27**, siderne 3-10 (1990).

D Svar på opgaverne eller vink til løsning

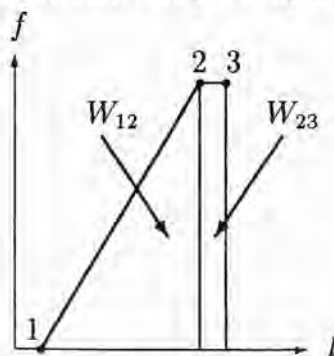
2.4 $1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$.

3.1 a) ca. 50 J. b) $pV^{1.4} = 0,72 \text{ Pa}\cdot\text{m}^{4,2}$; 49 J.

3.2 a) 26,5; 173,2 og 20,8 J/(mol K). b) 183 μJ ; 16,9 mJ; 8,314 J. c) De kondenserede stoffer.

3.6 1,4; 1,404.

- 3.10 a) Se figuren. b) 86 mK. Tillægssp.: nej. Temperaturændringerne er intensive størrelser, l angiver mængden af kobbertråd og er ekstensiv. (Hvis man indfører trådspændingen $s = f/(\pi r^2)$, kan formelen skrives helt ved intensive størrelser: $\Delta T_a - \Delta T_s = s^2/(2E\rho c_p)$.)



3.11 a) $\frac{1}{2}mv^2$. b) $\frac{1}{2}mv^2m/(M+m)$. c) $\Delta T = \frac{1}{2}mv^2M/(c_p(M+m)^2)$; U er uændret. $\Delta T = 0,585 \text{ K}$.

3.12 $\frac{5}{3} \text{ K}$. (Forudsat $C_V(\text{luft}) = \frac{5}{2}R$ og $C_V(\text{Ar}) = \frac{3}{2}R$).

3.13 a) 1466 $^\circ\text{C}$. b) 5,80.

3.14 a) 29,6 m mol. b) 119 kPa. c) 30,6 J.

3.15 789 $^\circ\text{C}$.

3.16 $\nu C_V(T_2 - T_1)$.

3.17 a) mindst 15,3. b) mindst 4,6 MPa.

3.18 a) isoterm udvidelse:

$$\nu RT \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b} + \nu^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right).$$

b) isobar, derefter isochor:

$$\nu(V_2 - V_1) \left(\frac{RT}{V_1 - \nu b} - \frac{\nu a}{V_1^2} \right).$$

c) først isochor, derefter isobar:

$$\nu(V_2 - V_1) \left(\frac{RT}{V_2 - \nu b} - \frac{\nu a}{V_2^2} \right).$$

3.19 Ved at efterligne udledelsen af $C_p - C_V$ for det almene tilfælde kan man for en ideal gas finde

$$\frac{dQ}{dT} = c = C_V + p \left(\frac{dV}{dT} \right)_{c=\text{konstant}}.$$

Differentiation af tilstandsligningen giver:

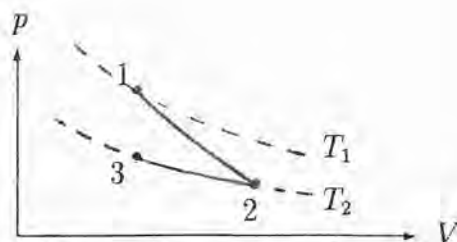
$$p dV + V dp = R dT.$$

Ved at forlænge den første ligning med dT og derefter eliminere dT ved hjælp af den anden finder man differentialligningen

$$(R + C_V - c)p dV + (C_V - c)V dp = 0,$$

der kan integreres på samme måde som ligningen for en adiabat. Det er åbenbart vigtigt at interessere sig særligt for tilfældene $c = C_V$ og $c = C_p$.

3.20 a)



b) Benyt, at U for en ideal gas er konstant under en isoterm proces. $T_2 = 278$ K. c) $\gamma = 1,40$, så gassen er toatomig.

- 3.21 Man skal udnytte, at det samlede rumfang er konstant, at trykkene hele tiden er ens, at gassen i B sammentrykkes adiabatisk, og iøvrigt egenskaberne for en ideal gas. $Q = 2,59 \text{ MJ}$.
- 3.22 a) $172,2 \text{ J} = -W$. b) 2087 J . c) 0 . d) 2087 J (Brug resultatet af Joule's forsøg, afsnit 3.3).
- 3.23 0 .
- 4.11 Ja. En Carnot-maskines nyttevirkning ville være $5,1 \%$ ($6,8 \%$ ved en jordtemperatur på 0°C). Den omvendte maskine ville altså for at afgive varmeeffekten $\dot{Q}_H$ kræve tilført en arbejds effekt på $\dot{W} = 0,051\dot{Q}_H$. (Der er tale om en ideel maskine !)
- 4.12 $|W| \leq C_p[T - T_0(1 + \ln(T/T_0))]$. Det principielt største arbejde fås ved at lade en Carnot-maskine flytte varme fra legemet til reservoiret.
- 4.13 a) $-24,0 \text{ J/K}$. b) $406,0 \text{ K}$. c) $8,1 \text{ J}$.
- 4.14 a) Benyt $dQ_{rev} = T dS$ på afbildningen betragtet som et temperatur-entropi diagram. b) Følger af 1. hovedsætning. c) Grafen bliver et rektangel af højde $S_2 - S_1$ og bredde $T_H - T_L$.
- 4.15 $\Delta S = C\Delta T^2/(4T_m^2)$. Man skal bruge tilnærmelsen $\ln(1+x) \simeq x - \frac{1}{2}x^2$.

5.2 Først finder man

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_l dT + \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - f \right\} dl.$$

$dS = 0$ giver

$$C_l dT = \left\{ f - \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T \right\} dl,$$

hvor C_l betyder varmekapaciteten ved konstant længde. Den søgte $(\partial T/\partial l)_S$ kan findes heraf. For at skaffe sig af med $(\partial U/\partial l)_T$ betragter man de blandede 2. afledede af S , ligesom i beregningen af $C_p - C_v$. Når man udnytter, at f , T og l må være forbundet ved en tilstandsligning af passende form, finder man endelig

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l} \right)_S = -\frac{\alpha k T l_0}{C_l},$$

hvor l_0 er trådens længde ved udgangstemperaturen og i ubelastet tilstand.

5.3

$$\eta = \frac{\eta_i}{1+x}; \quad x = \frac{C_p}{R} \frac{\eta_i}{\ln(p_2/p_1)}.$$

5.6 a) -13,46 MPa/K. b) 273,1525 K. c) $T_0 = 273,15\text{K}$ (exakt).

	$C_p - C_V$	$\gamma = C_p/C_V$
5.11 ideal enatomig gas	R	1,67
ethylether	56,7 J/(mol·K)	1,49
bly	2,48 J/(mol·K)	1,10

5.12 a) $W(\text{isoterm}) = al_0T$; find U 's længdefafhængighed som i opgave 5.2; $Q(\text{isoterm}) = -al_0T$. b) Hent en formel i opgave 5.2 til at finde $f dl$. Find sluttemperaturen T_2 . $W(\text{isentropisk}) = C_l T_0 [\exp(al_0/C_l) - 1]$.

5.13

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}.$$

5.14 Betragt U og S som funktioner af p og V , brug udtrykket for $C_p - C_V$, og relationen (se appendix A.1) mellem α , β og κ .

5.15 Kig godt på den foregående opgave.

5.16 a) $dU + p dV = 0$ giver differentialligning for adiabaterne. c) $Q_H = 4b T_H^4 (V_2 - V_1)$; $Q_L = 4b T_L^4 (V_3 - V_4)$.

5.17 Væskens rumfang negligeres. Dampens rumfang findes af tilstandsligningen for en ideal gas og indsættes i Clapeyron's ligning:

$$\frac{dp}{p} = \frac{L}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

Integration fra T_1 til T giver det søgte resultat.

6.6 b)

$$\alpha_V = \frac{RV_m^2(V_m - b)}{RTV_m^3 - 2a(V_m - b)^2}$$

c)

$$\mu C_p = \frac{2a(V_m - b)^2 V_m - RTbV_m^3}{RTV_m^3 - 2a(V_m - b)^2} \approx \frac{2a}{RT} \left(\frac{V_m - b}{V_m} \right)^2 - b$$

d)

$$\vartheta = \frac{2a}{Rb} = \frac{27}{4} T_c$$

e)

$$V_m = \frac{b}{1 - \sqrt{T_i/\vartheta}}; \mu > 0 \text{ indenfor kurven}$$

$$p_i = \frac{a}{b^2} \left(1 - \sqrt{\frac{T_i}{\vartheta}} \right) \left(3\sqrt{\frac{T_i}{\vartheta}} - 1 \right).$$

6.7 Husk, at

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V.$$

6.11 $G = m_g g_g + m_l g_l$ skal være minimum.

6.12 c)

$$F = \frac{3}{2} \nu RT \left\{ 1 - \ln \left[\frac{3T}{2a} \left(\frac{V}{\nu N} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\}.$$

6.13 a)

$$\frac{1}{\kappa_T} = V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T$$

b)

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \right)^2 \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T^{-1}.$$

6.15 Brug dU , udregningen af $C_p - C_V$ og appendiks A.1 til at vise, at

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{V_m}{C_p} \alpha_V T$$

E Nogle kogepunkter og kritiske data

Stof	T_B	T_C	p_C	$V_{m,C}$	Molmasse
	K	K	MPa	$10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	g mol^{-1}
H ₂ O	373,1	647,4	22,12	55,2	18
NH ₃	239,7	405,5	11,28	72,3	17
Rn	211	377,2	6,28	-	222
CO ₂	194,7	304,2	7,382	90,6	44
Xe	165,0	289,8	5,88	118,8	131
Kr	119,9	209,4	5,499	92,2	84
O ₂	90,2	154,78	5,080	78,0	32
Ar	87,3	150,7	4,864	75,3	40
N ₂	77,35	126,3	3,398	90,1	28
Ne	27,15	44,44	2,722	41,7	20
H ₂	20,38	33,24	1,297	64,5	2
⁴ He	4,21	5,21	0,229	57,8	4
³ He	3,19	3,38	0,124	73	3

kode:

T_B	kogepunkt ved tryk 1 atm $\equiv$ 101 325 Pa
T_C	kritisk temperatur
p_C	kritisk tryk
$V_{m,C}$	molart volumen i det kritiske punkt

F Nogle vigtige Naturkonstanter

Størrelse	Symbol	Talværdi ¹	Enhed
Avogadros tal	N_A	6,022 136 7	10^{23} mol^{-1}
Atommassekonstanten, $m_a(^{12}\text{C})/12$	m_u	1,660 540 2	10^{-27} kg
Boltzmanns konstant	k	1,380 658	$10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Gaskonstanten	R	8,314 510	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Plancks konstant	h	6.626 075 5	10^{-34} J s
Stefan-Boltzmann- konstanten	σ	5,670 51	$10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
Newtonske			
Gravitationskonstant	G	6,672 59	$10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$
Lysets hastighed (def.)	c	299 792 458	m s^{-1}

¹ afrundet således, at kun det sidste eller de to sidste cifre er usikre.

² 1986 CODATA justering, se f. eks. Physics Today, august 1993.

Stikordregister

- 0. hovedsætning 15
- 1. hovedsætning 25
- 2. hovedsætning 61
- 3. hovedsætning 158

- adiabat 38
- Amontons 13
- arbejde 31

- barometrisk højdefordeling 139
- Boltzmann, L. E. 138
 - entropi 157
 - fordeling 122, 143
 - konstant 18, 122

- Carnot, S. 60, 64
 - kredsproces 65, 102
- Clapeyron's ligning 96
 - udledt af G 110
- Clausius, R. 62, 80
 - 's ulighed 70
- Clement og Desorme 40
- $C_p - C_V$
 - ideal gas 37
 - vilkårligt stof 47, 82
- C_p/C_V 40, 44

- damptrykskurve 96, 102
- diffusion 128
- Dulong og Petit's lov 46, 150

- Edlunds forsøg 51, 84
- effusion 128
- ekstensiv variabel 8
- elasticitetsmodul 53

- elektronteori 47
- enthalpi 48, 106
- entropi 73
 - Boltzmann- 157
 - ens vækst 75
- evighedsmaskine 28

- fartfordeling 140
- fasediagram 92
- faseligestvægt 96
- faseovergang 89
- fordampning 50
- fordelingsfunktion 121
 - integraler 125, 163
- fotogas 99, 102, 150
- Fourier's lov 135
- fri energi 108, 118
- frysepunkt, vand 98

- gas, Van der Waals, 21, 90, 114
- Gibbs, J. W. 104
 - funktion 109, 118
 - 's fri energi 109, 118

- harmonisk oscillator 147
 - varmekapacitet 149
- hastighedsfilter 129
- ^3He 95, 98
- ^4He 94
- heliumfortætning 112
- Helmholtz' fri energi 108
- hulrumsstråling 100, 152
- højdefordeling 139

- indre energi 8, 25, 27, 105

- intensiv variabel 8
- inversionstemperatur 114
- irreversibel proces 36, 53, 61
- is 98
- isentropisk ekspansion 118
- ITS-90 166
- jern 93
- Joule 25, 30
 - 's forsøg 34
- Joule-Thomson ekspansion 50, 118
- Joule-Thomson koefficient 111
- kalorimeter 26
- Kelvin 62
 - Lord 6, 68
 - enhed 68
- kemisk potential 110
- kernemagnetisk køling 146
- kinetisk teori 121
- kompressibilitet 23, 82
- kondensation 89
- kritisk parameter 91
- kritisk punkt 89
- Laplace 41
- Legendre-transformation 106
- ligevægt
 - hydrostatisk 42, 139
 - termisk 14, 159
 - betingelser for 114
- ligefordelingsloven 153
- lufttermometer 13
- Maxwell 46, 120
 - 's fartfordeling 121
 - konstruktion 91
 - relation 105, 106, 108, 109
- middelenergi 16, 125
- middelvejtlængde 131
- middelværdi 125, 153
- molekylfart
 - kvadratets middelværdi 125
 - middel- 125
 - rms 125
 - sandsynligste 125
- molekylstråle 129
- normering 122
- molar, molær, molspecifik 33
- Newton 41
- paramagnetisme 145
- perpetuum mobile 28
- Planck's strålingslov 150
- Poisson's ligning 39
- polytrop kurve 56
- potentialer 105
- reducerede variable 101
- reelle gasser 89
- reservoir 62
- reversibel proces 61
 - fundamental ligning for 82
- root mean square 125
- rotation (molekyle) 155
- rumudvidelseskoefficient 23, 82
- rækkeudvikling 163
- sandsynlighed 121, 140
- smeltepunktskurve 98
- smeltning 98
- specifik, massespecifik 33
- Stirling's formel 156
 - motor 87
- stødtal 126

- stofmængde 7
- strækning af tråd 52, 84
- sublimation 98
- temperatur 12, 158
 - definition 67
- temperaturskala 18, 68
 - international (1990) 166
- termometer 12
- tilstandsfunktion 24
- tilstandsligning 20
 - lineariseret 23
 - Van der Waals 21, 90, 114
- Thomson, W. 6, 50, 62
- to-niveau system 145
 - energi og varmekapacitet 147
- triplepunkt 98
- troposfæren, temperaturvariation 41
- tryk 7, 9, 126
- trykkoefficient 23
- tværsnit, for kollision 131
- ultravioletkatastrofe 151
- vand 92
- varme 27
 - i isobar proces 49
 - i isochor proces 49
- varmefylde 33
- varmekapacitet 33
 - gasser 34, 43, 153
 - elektroner 46
 - faste stoffer 45, 149
 - harmonisk oscillator 45, 149
- varmeledningsevne 135
- varmereservoir 62
- varmestråling 99
- vibration (molekyle) 155
- virialkoefficient 22
- virkningstværsnit 131
- viskositet 135
- Young's modul 53

Nogle kogepunkter og kritiske punkter ¹

Stof	T_B	T_C	p_C	$V_{m,C}$	Molmasse
	K	K	MPa	$10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	g mol^{-1}
H ₂ O	373,1	647,4	22,12	55,2	18
NH ₃	239,7	405,5	11,28	72,3	17
Rn	211	377,2	6,28	-	222
CO ₂	194,7	304,2	7,382	90,6	44
Xe	165,0	289,8	5,88	118,8	131
Kr	119,9	209,4	5,499	92,2	84
O ₂	90,2	154,78	5,080	78,0	32
Ar	87,3	150,7	4,864	75,3	40
N ₂	77,35	126,3	3,398	90,1	28
Ne	27,15	44,44	2,722	41,7	20
H ₂	20,38	33,24	1,297	64,5	2
⁴ He	4,21	5,21	0,229	57,8	4
³ He	3,19	3,38	0,124	73	3

kode:

T_B	kogepunkt ved tryk 1 atm $\equiv$ 101 325 Pa
T_C	kritisk temperatur
p_C	kritisk tryk
$V_{m,C}$	molart volumen i det kritiske punkt

¹på grundlag af "Physics Vade Mecum", American Institute of Physics 1989.



Meksikansk Billede af en Ildgnider.