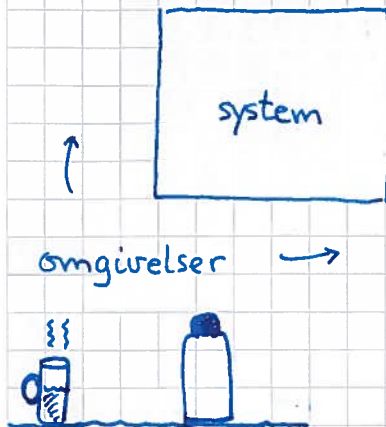


TERMISK FYSIKK

86

[YF 17-20 ; LHL 13-18]

System og omgivelser



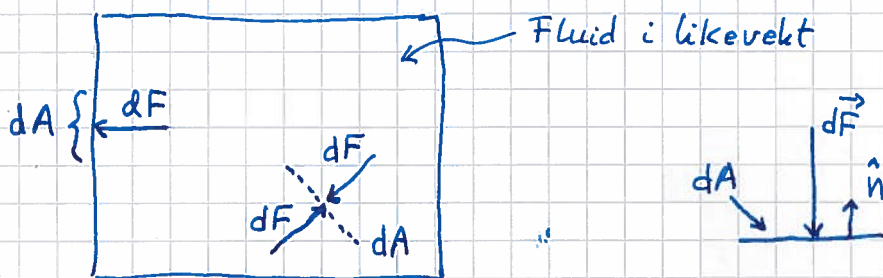
Systemet kan utveksle energi og/eller masse med omgivelsene.

Eks:

Kaffekopp utveksler både energi (varme) og masse (molekyler) med lufta omkring.
⇒ Termisk kontakt og materielt åpent.

En god termos med lokk er termisk isolert og materielt lukket.

Trykk [YF 11.4, 12.2, 12.3 ; LL 7.2, 8.1-8.4]



$p = dF/dA =$ trykket i fluidet (skalar og isotrop)

$$d\vec{F} = -p d\vec{A} = -p dA \hat{n}$$

$$[p] = \text{N/m}^2 = \text{Pa} \text{ (pascal)}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} \approx 1 \text{ bar} \text{ ("normalt" lufttrykk)}$$

$$1 \text{ psi} = \text{pound pr square inch}$$

$$= 0.454 \text{ kg} \cdot 9.81 \text{ m/s}^2 / (25.4 \cdot 10^{-3} \text{ m})^2 \approx 6.9 \text{ kPa}$$

$\text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ etc bidrar med hvert sitt partialtrykk til lufttrykket

Temperatur og termisk likevekt [YF 17.1 ; L4L 13.1]

(87)



↑
Lukket, men
termisk kontakt

Hvis netto energistrøm mellom A og B er null,
er A og B i termisk likevekt.

Da har A og B samme temperatur, $T_A = T_B$.

Måler T med termometer.

En endring i T fører til en endring i

- væskevolum (og gassvolum)
- gasstrykk
- lengde (og volum) av fast stoff
- elektrisk motstand

osv.

Enheter og kalibrering:

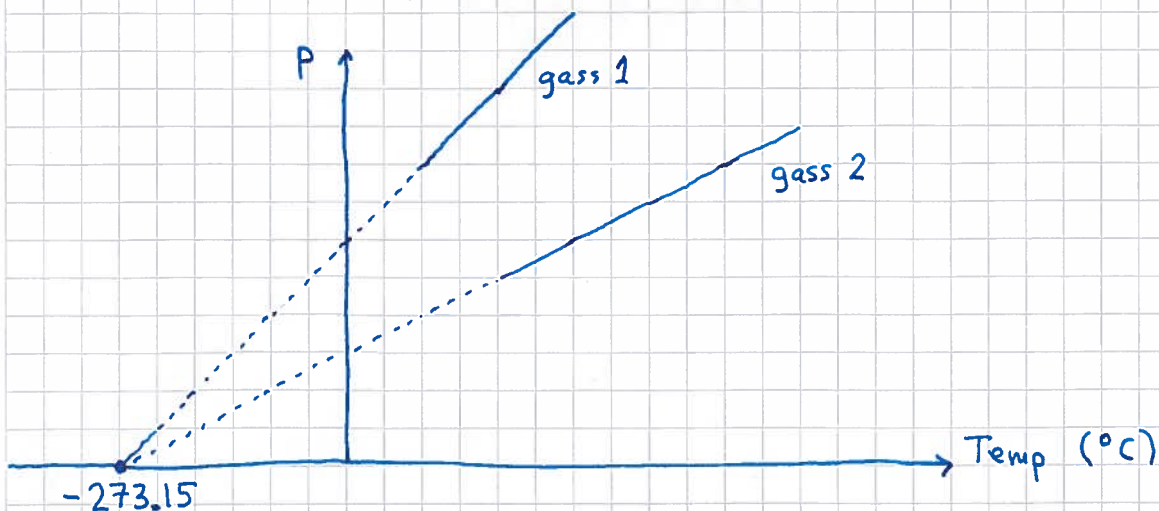
Celsius:

$T = 0^\circ\text{C}$ når H_2O fryser ved trykk 1 atm

$T = 100^\circ\text{C}$ — " — koker — " —

Absolutt temperatur:

Hvis volumet V holdes konstant, og $p(T)$ måles for
ulike gasser med lav tetthet:



Finnes at p øker lineært med T , og at ekstrapolering til $p=0$ gir $T = -273.15^\circ\text{C}$ for alle gassene.

\Rightarrow Innfører absolutt temperatur slik at $T = 0\text{ K}$ (kelvin) tilsvarer -273.15°C (det absolutte nullpunkt).

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

\Rightarrow H_2O fryser ved 273.15 K og koker ved 373.15 K (ved 1 atm)

Trippelpunkt for H_2O :

Is, vann og damp i samtidig termisk likevekt.

Skjer kun ved $T_t = 273.16\text{ K} = 0.01^\circ\text{C}$, med damptrykk (partialtrykket til H_2O) $p_t = 612\text{ Pa}$.

Standardreferanse siden 1954.

Tilstandsligning for ideell gass [YF 18.1; LHL 13.3]

Ekspenimenter med gasser med lav tetthet gir

$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

Ideell gass tilstandsligning

Tilstandsvariable:

p = trykk ($\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2 = \text{J}/\text{m}^3$)

V = volum (m^3)

T = temperatur (K)

n = stoffmengde (mol)

1 mol av et stoff inneholder like mange "byggeklosser"

(dvs atomer eller molekyl) som det er C -atomer i 12 g av

isotopen ^{12}C ; $1\text{ mol} \approx 6.022 \cdot 10^{23}$ molekyl

Avogadros tall: $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$

Gasskonstanten: $R \approx 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

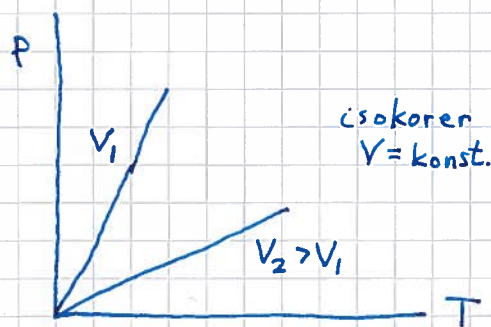
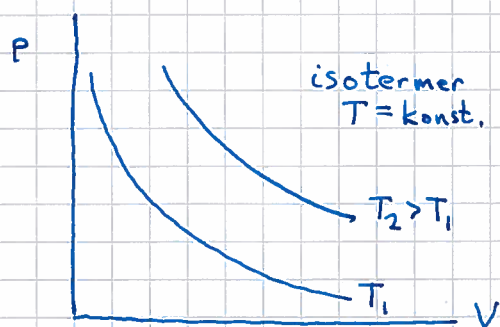
Antall molekylar i n mol: $N = n \cdot N_A$

$$\Rightarrow pV = \frac{N}{N_A} RT = N k_B T$$

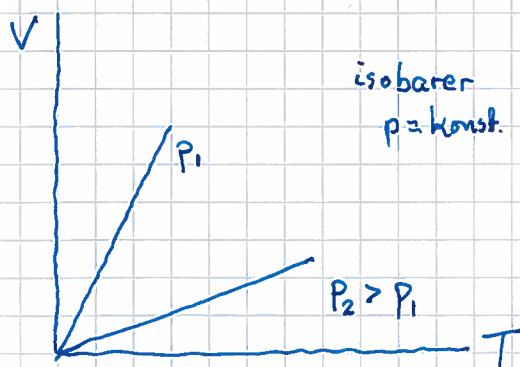
Boltzmanns konstant: $k_B = R/N_A = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

Med gitt stoffmengde n kan nå p , V og T framstilles som funksjoner av de to andre, f.eks. med en av dem holdt konstant:

$$p(V, T) = \frac{nRT}{V}$$



$$V(p, T) = \frac{nRT}{p}$$

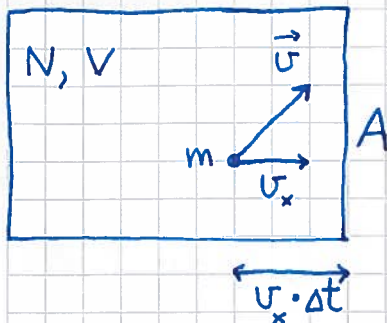


Mikroskopisk tolkning av gasstrykk og temperatur

(90)

[YF 18.3; LHL 14.1]

Anta gass med lav tetthet, isotrope (retningsuavhengige) forhold og elastiske kollisjoner mot beholderens vegger.



ΔP_x = overført impuls fra gassmolekylene til veggen (med areal A) i løpet av tiden Δt

$$\Delta P_x = \underbrace{2 m v_x}_{\text{overført impuls pr molekyl}} \cdot \underbrace{\frac{N}{2}}_{\text{antall molekyler med } v_x > 0} \cdot \underbrace{\frac{A v_x \Delta t}{V}}_{\text{andel av molekylene som treffer høyre vegg i løpet av tiden } \Delta t}$$

Newtons 2. lov, $F_x = \Delta P_x / \Delta t$, gir nå trykket i gassen:

$$p = F_x / A = (\Delta P_x / \Delta t) / A = \frac{N}{V} \cdot m v_x^2$$

Vi må ta hensyn til at molekylene har en isotrop fordeling av hastigheter:

$$v_x^2 \rightarrow \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \quad (\text{siden } v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2, \text{ og fordelingen er isotrop})$$

Her angir $\langle \dots \rangle$ middelværdien for de N molekylene.

Midlere kinetiske translasjonsenergi pr molekyl er

$$\langle K_{\text{trans}} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

Dermed:

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle K_{\text{trans}} \rangle$$

Sammenligning med $pV = Nk_B T$ gir nå en mikroskopisk tolkning av absolutt temperatur:

(91)

$$k_B T = \frac{2}{3} \langle K_{\text{trans}} \rangle$$

dvs T er et direkte mål på gassmolekylenes midlere translasjonsenergi: $\langle K_{\text{trans}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$

Molekylenes midlere hastigheter:

$$\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0 \quad \text{pga symmetri}$$

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

RMS-hastigheten ("Root Mean Square"):

$$v_{\text{rms}} \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3 k_B T / m}$$

Eks: Hva er v_{rms} for vannmolekyler i luft ved 300 K?

$$\text{Løsn: } m = 18 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 2.99 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow v_{\text{rms}} &= \sqrt{3 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 300 \text{ K} / 2.99 \cdot 10^{-26} \text{ kg}} \\ &= \underline{\underline{645 \text{ m/s}}} \end{aligned}$$

N_2 , O_2 og CO_2 er tyngre, og har dermed litt mindre v_{rms} .

Termodynamiske koeffisienter [YF 17.4; LHL 13.2]

(92)

Lineær utvidelseskoeffisient (kun faste stoffer):

$$\alpha = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left\{ \frac{\Delta L/L}{\Delta T} \right\}_{p = \text{konst.}} = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p$$

Eks: $\alpha = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ for stål

⇒ jernbaneskinne litt lenger om sommeren enn om vinteren;
legges med et lite mellomrom for å unngå salslyng

Volumutvidelseskoeffisient:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p ; \quad \beta = 3\alpha \text{ for faste stoffer, siden } V = L^3$$

Eks 1: $\beta(\text{glass}) = 2.7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \ll \beta(\text{etanol}) \approx 10^{-3} \text{ K}^{-1}$

⇒ sprøspøylen i termometeret stiger når T øker

Eks 2: $\beta(\text{H}_2\text{O}) < 0$ mellom 0°C og 4°C

⇒ større masse tetthet ved 4°C enn ved 0°C

⇒ innsjøer bunnfryser (som regel) ikke, og fisken overlever

Isoterm kompressibilitet:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{B} ; \quad B = \text{isoterm bulkmodul}$$

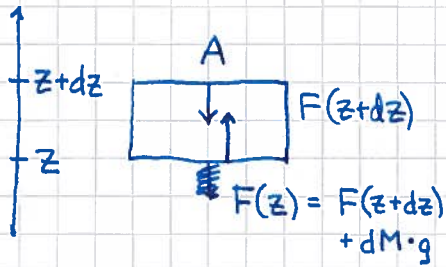
Trykk - koeffisient:

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

Alle disse koeffisientene måles ved å måle sammenhengende endringer i to termodynamiske størrelser.

Trykkvariasjon i atmosfæren

(93)



$$\begin{aligned} dM &= \mu dV = \mu A dz \\ &= \text{massen til lufta i volum } dV \\ \mu &= \text{luftas massetetthet (kg/m}^3\text{)} \end{aligned}$$

Tyngden av dM må i likevekt tilsvare økningen i trykket fra $z+dz$ til z ganget med arealet A :

$$\Delta p \cdot A = -dM \cdot g = -\mu A dz \cdot g \quad \Rightarrow \quad \Delta p = -\mu g dz \quad *$$

$$\begin{aligned} \mu &= \langle m \rangle \cdot N/V \quad ; \quad \langle m \rangle = \text{midlere molekylvekt} \approx 29 \text{ g/mol} \\ &\approx 4.8 \cdot 10^{-26} \text{ kg pr molekyl} \end{aligned}$$

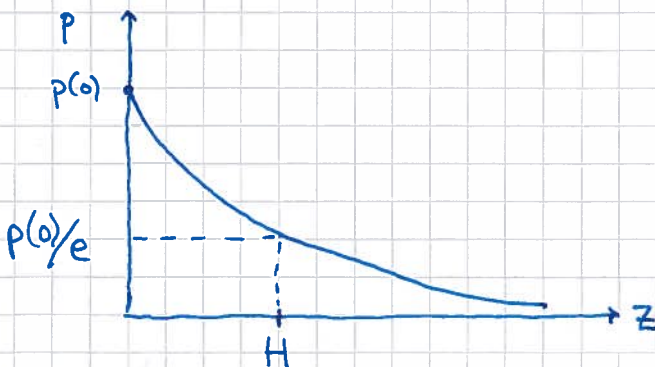
$$pV = Nk_B T$$

$$\Rightarrow \mu = \langle m \rangle \cdot \frac{p}{k_B T} \quad \Rightarrow \quad \Delta p = -\langle m \rangle g \frac{p}{k_B T} dz$$

$$\Rightarrow \int_{p(0)}^{p(z)} \frac{\Delta p}{p} = \int_0^z \left(-\frac{\langle m \rangle g}{k_B T} \right) dz$$

Her varierer både g og T med høyden z , hvis vi går høyt nok opp i atmosfæren, men la oss for enkelhets skyld anta konstante g og $T \approx 260 \text{ K}$. Får da:

$$p(z) = p(0) \exp(-z/H) \quad \text{med} \quad H = k_B T / \langle m \rangle g \approx \underline{7.6 \text{ km}}$$



Øving 10:
Namensk løsning
med z -avhengig T .

* [Barometer: $\Delta p = -\mu g h$; $h =$ høydeforskjellen på kvikksølsøylen]

Varme og varmekapasitet [YF 17.5; LHL 13.2]

94

Hva er varme?

Varme = Energi overført pga temperaturforskjell

Andre former for energioverføring er arbeid.

Varmekapasitet = $\frac{\text{Tilført varme}}{\text{Temperaturøkning}}$

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

Dvs: $\Delta Q = C \cdot \Delta T$ = varmeenergimengden som må tilføres systemet for å øke temperaturen med ΔT .

Stor $C \Rightarrow$ Mye varme må tilføres for å gi ønsket ΔT .

Måler C ved å måle sammenhørende ΔQ og ΔT , typisk med p eller V holdt konstant:

$$C_p = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p ; \quad C_v = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_v$$

Enhet: $[C] = \text{J/K}$

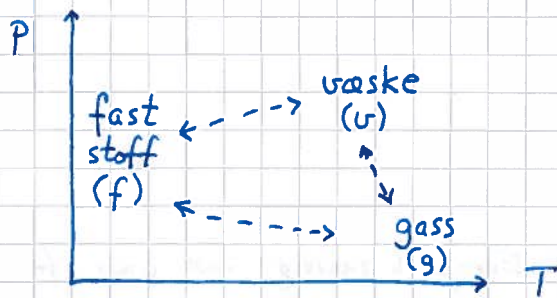
Molar varmekap.: $c_m = C/n$ $[c_m] = \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

Varmekap. pr masseenhet: $c = C/M$ $[c] = \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$

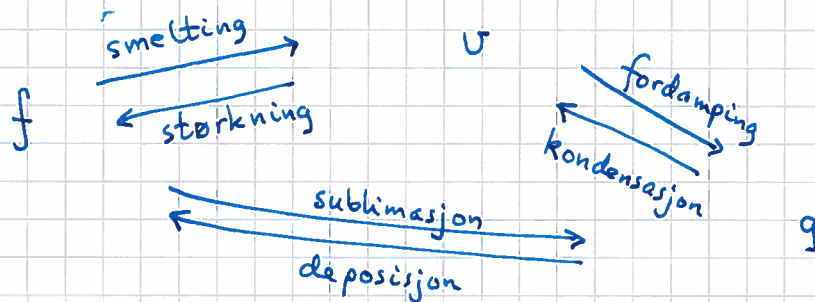
Faseoverganger. Latent varme

[YF 17.6, 18.6 ; LHL 13.2, 17.10]

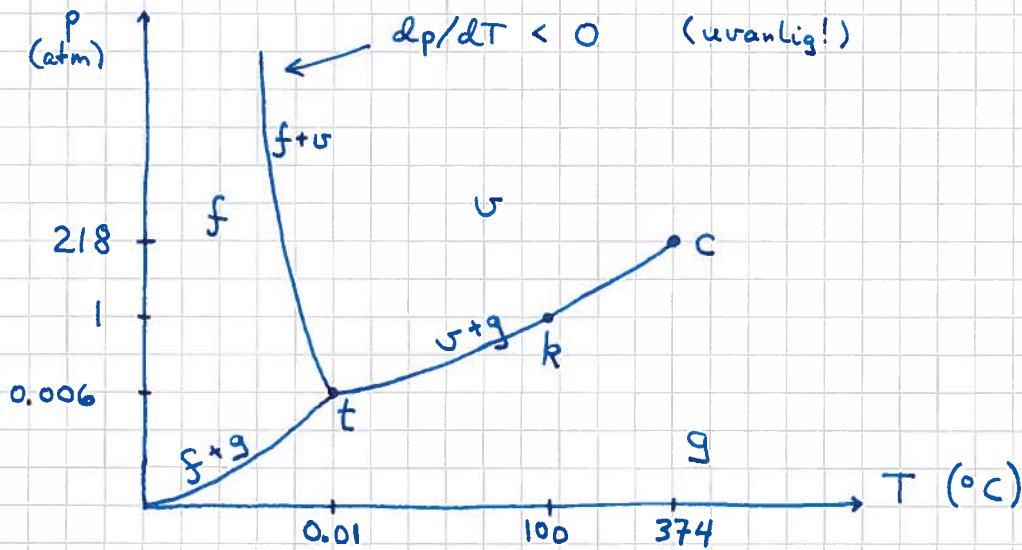
Kvalitativt, i et pT-diagram:



Vi markerer faseoverganger med koeksistenslinjer :



Særlig interessant er selvsagt H_2O :



På koeksistenslinjene ($f+v$, $v+g$, $f+g$) er to faser i likevekt med hverandre. I trippelpunktet (t) er alle tre faser i samtidig likevekt.

Kokepunktet (k): Når $T = T_k$ er damptrykket like stort som det omgivende ("faktiske") trykket. Når T passerer T_k blir det energetisk gunstig med gass framfor væske, og væske omdannes til gass i store mengder. Væsken koker! (Krever energi å bryte bindinger.) (96)

Kritisk punkt (c): Her ender $v+g$ koeksistenslinjen, og forskjellen mellom væske og gass opphører. Når $p > p_c$ og $T > T_c$ er det ingen forskjell på væske og gass, og stoffet er et såkalt superkritisk fluid.

Latent varme:

Må bryte bindinger for å smelte et fast stoff eller fordampe en væske (eller sublimere et fast stoff).

Krever tilførsel av energi / varme.

Systemet holder seg på koeksistenslinjen, dvs $T = \text{konstant}$, inntil alt er smeltet eller fordampet (eller sublimert).

L = påkrevd varme for å smelte / fordampe / sublimere en gitt mengde stoff ved en gitt temperatur ($\Delta T = 0$).

For H_2O (nær trippelpunktet):

$$L_{sm} \approx 80 \text{ cal/g}, \quad L_f \approx 600 \text{ cal/g}, \quad [L_f \rightarrow 0 \text{ nær } T \rightarrow T_c]$$

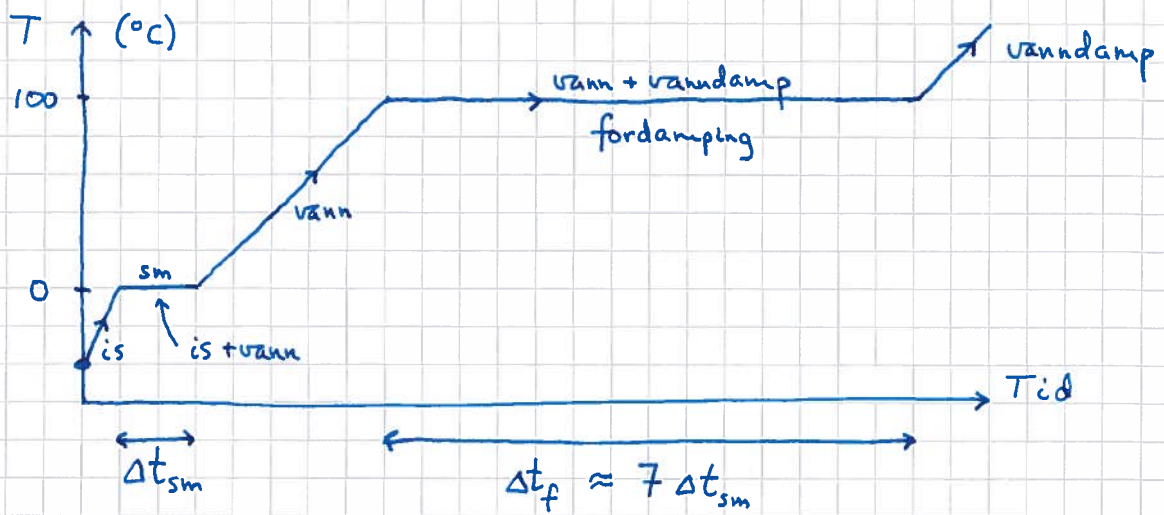
$[L_f \approx 540 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \text{ ved } 1 \text{ atm}]$

$$L_{sub} \approx 680 \text{ cal/g} \quad (\text{dvs } L_{sub} \approx L_{sm} + L_f; \text{ OK})$$

1 cal (kalori) = varmen som øker T fra 14.5°C til 15.5°C i $1\text{g } H_2O$ ved 1 atm

$$\approx 4.184 \text{ J}$$

Med konstant tilførsel av varmeeffekt:



Prosesen i pT - diagrammet:

