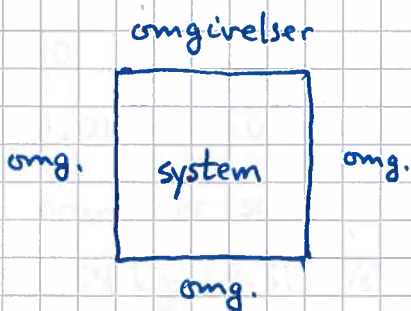


System og omgivelser



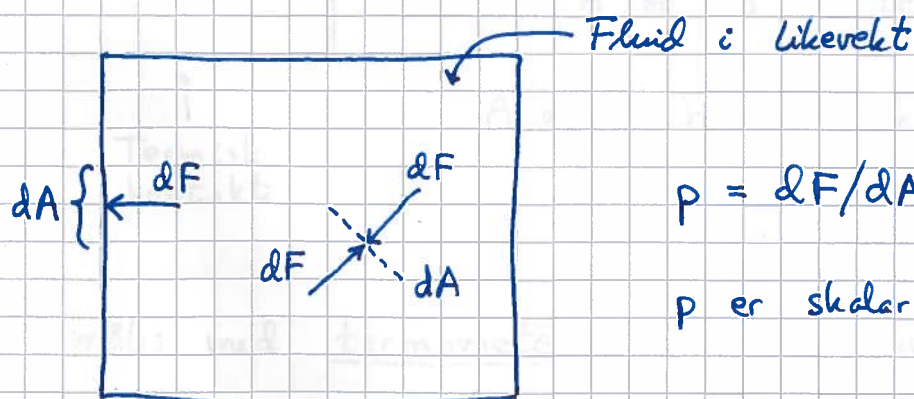
Et system kan utveksle energi og/eller masse med omgivelsene.

Kaffekopp: Utveksler energi (varme) og masse (molekyler) med omgiv. Dvs, termisk kontakt og materielt åpent.

Termos: Termisk isolert og materielt lukket.
(m/lukk)

Sentrale størrelser er trykk og temperatur.

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



$$p = dF/dA = \text{trykket i fluidet}$$

p er skalar og isotrop

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

Enheter:

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

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

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

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

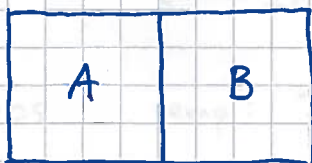
$$= 0.454 \text{ kg} \cdot 9.81 \text{ m/s}^2 / (25.4 \cdot 10^{-3} \text{ m})^2 \approx 6.9 \text{ kPa}$$

Partialtrykk: I en blanding av ulike molekyler bidrar hver type med hvert sitt $\frac{1}{2}$ partialtrykk.

Eks: Luft = $N_2, O_2, CO_2, H_2O, \dots$

$$P = P_{N_2} + P_{O_2} + P_{CO_2} + P_{H_2O} + \dots$$

Temperatur og termisk likevekt [YF 17.1; LHL 13.1]



↑
Termisk
kontakt

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

A og B har da lik temperatur: $T_A = T_B$

T måles med termometer. Diverse fysiske størrelser endrer seg når T endres, f.eks:

- væskevolum
- gasstrykk
- lengde / volum av faste stoffer
- elektrisk motstand (øker med økende T i metall, avtar i halvleder)

Enhet og kalibrering:

91

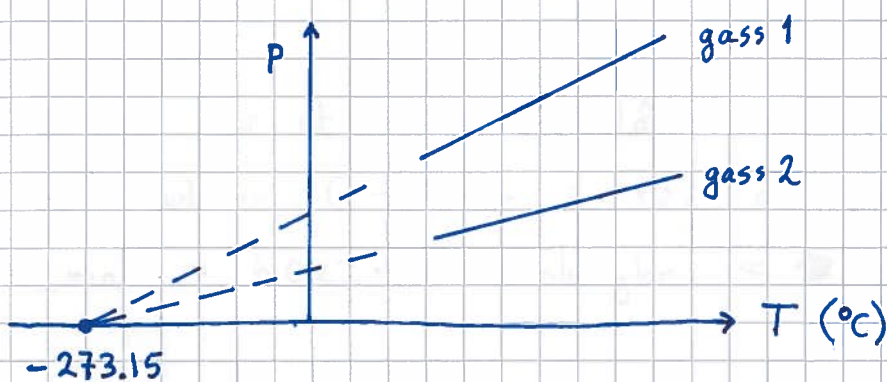
Celsius-skalaen:

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

$T = 100^\circ\text{C}$: H_2O koker ——— " ———

Absolutt temperatur:

Hold volumet V konstant og mål $p(T)$ for ulike gasser med lav tetthet. Resultat:



Dvs: p øker lineært med T , og ekstrapolert blir $p=0$ ved -273.15°C for alle gassene

Absolutt temp: $T = 0\text{K} \hat{=} -273.15^\circ\text{C}$; $\Delta T = 1\text{K} \hat{=} \Delta T = 1^\circ\text{C}$

Dvs, H_2O fryser ved 273.15K , koker ved 373.15K ($v/p=1\text{atm}$)

Trippelpunktet for H_2O :

Is, vann og damp i samtidig termisk likevekt.

Inntreffer (kun) ved $T_t = 273.16\text{K} = 0.01^\circ\text{C}$ og damptrykk (dvs: partialtrykket til H_2O) $p_t = 612\text{Pa}$.

Brukt som standard referanse siden 1954.

Tilstandsligning for ideell gass [YF 18.1 ; LHL 13.3]

92

Exp. med gasser (med lav tetthet) gir

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

Ideell gass tilstandsligning

Tilstandsvariable :

$$\left. \begin{array}{l} p = \text{trykk} \quad (\text{Pa} = \text{N/m}^2 = \text{J/m}^3) \\ T = \text{temperatur} \quad (\text{K}) \\ V = \text{volum} \quad (\text{m}^3) \\ n = \text{stoffmengde} \quad (\text{mol}) \end{array} \right\}$$

1 mol av et stoff inneholder like mange molekyler (evt. atomer) som det er C-atomer i 12g av isotopen ^{12}C .

$$1 \text{ mol} \approx 6.022 \cdot 10^{23} \text{ molekyler} \approx 6 \cdot 10^{23} \text{ molekyler}$$

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

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

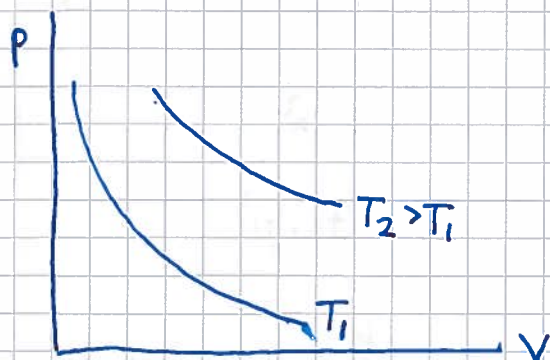
$$\text{Antall molekyler i } n \text{ mol: } N = n \cdot N_A$$

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

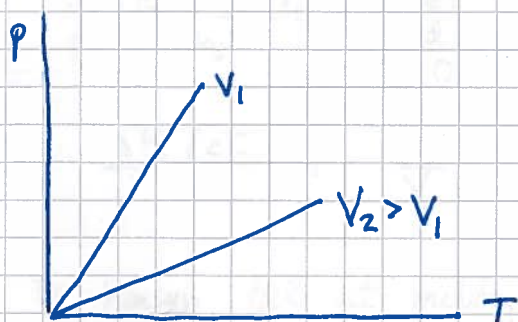
$$\text{Boltzmanns konstant: } k_B = \frac{R}{N_A} = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

Med gitt stoffmengde n blir p , V og T funksjoner av "de to andre". Framstilles grafisk som regel med en tilstandsvariabel holdt konstant.

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

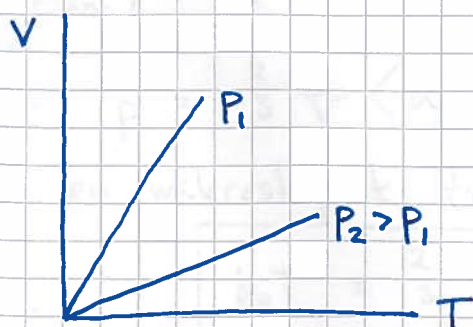


Isothermer : $T = \text{konst.}$



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

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



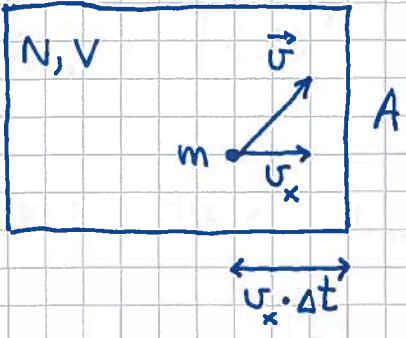
Isobarer : $p = \text{konst.}$

Mikroskopisk tolkning av gasstrykk og temperatur

[YF 18.3; LHL 14.1]

("Kinetisk gassteori")

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



$$p = F_x / A = \text{gasstrykket}$$

N2: $F_x = \Delta P_x / \Delta t$ der $\Delta P_x =$ impuls overført fra molekylene til veggen (areal A) i løpet av tid Δt

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

$$\Rightarrow p = \frac{\Delta P_x / \Delta t}{A} = \frac{N}{V} \cdot m u_x^2$$

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

$$u_x^2 \rightarrow \langle u_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle u^2 \rangle, \text{ fordi } u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 \text{ og } \langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle$$

$\langle u^2 \rangle =$ middelerdien av u^2 for de N molekylene

$$\langle K_{\text{trans}} \rangle = \frac{1}{2} m \langle u^2 \rangle = \text{midlere transkjisjonsenergi pr molekyl}$$

$$\Rightarrow p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle K_{\text{trans}} \rangle, \text{ og sammenligning med } pV = Nk_B T$$

gir en mikroskopisk tolkning av absolutt temperatur:

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

ders T er et direkte mål for gassmolekylenes midlere transkjisjonsenergi, $\langle K_{\text{trans}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$

Molekylenes midlere hastigheter:

Pga symmetri (isotropi!) er $\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0$

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

RMS-hastigheten (Root Mean Square):

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

Eks: Hva er v_{rms} for CO_2 -molekyler i luft ved $-20^\circ C$?

Løsn: $m = (12 + 2 \cdot 16) \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \approx 7.3 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$

$$\Rightarrow v_{rms} = \sqrt{3 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 253 / 7.3 \cdot 10^{-26}} \text{ m/s} \approx \underline{379 \text{ m/s}}$$

Termodynamiske koeffisienter [YF 17.4; LHL 13.2]

Lineær utvidelseskoeff. (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: Stål, $\alpha = 1.2 \cdot 10^{-5} K^{-1}$. Kan gi salslyng om sommeren hvis jernbaneskinner ikke legges med nok mellomrom

Volumutvid.koeff.

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

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

slk at spritsøylen stiger når T øker

Eks 2: $\beta(H_2O) < 0$ mellom $0^\circ C$ og $4^\circ C \Rightarrow$ størst massefylte ved $4^\circ C$

\Rightarrow innsjøer bunnfryser (som regel) ikke

Isoterm kompressibilitet:

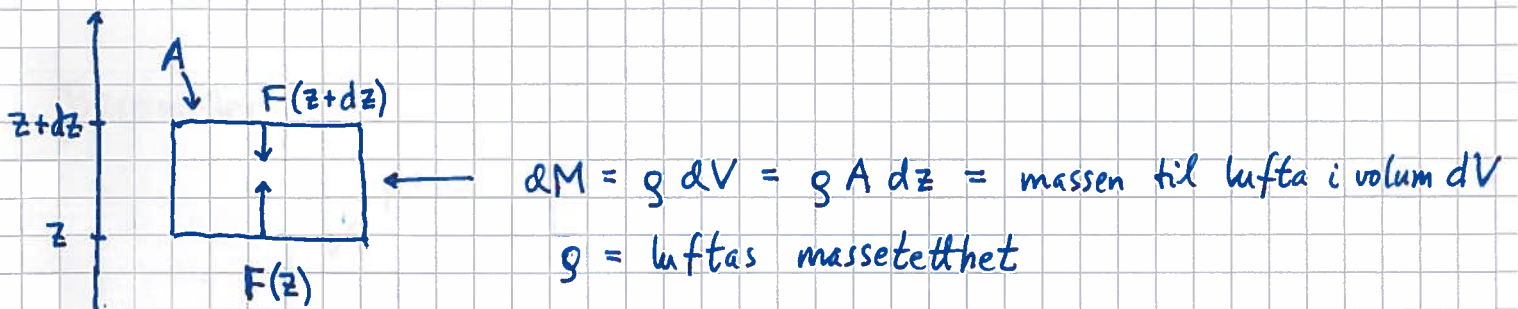
$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{B} ; \quad B = \text{isoterm bulkmodul}$$

Trykk-koeff:

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

Vi ser at alle slike koeff. måles ved å måle sammenhørende endringer i to termodyn. størrelser.

Trykkvariasjon i atmosfæren (og i fluider generelt)



dM er i likevekt når $F(z) = F(z+dz) + dM \cdot g$

$$F(z) = p(z) \cdot A, \quad F(z+dz) = p(z+dz) \cdot A$$

$$dp = p(z+dz) - p(z) = -\frac{dM \cdot g}{A} = -\rho g dz$$

$$\rho = \langle m \rangle \cdot N/V ; \quad \text{luft: } \langle m \rangle \approx 29 \text{ g/mol} \approx 4.8 \cdot 10^{-26} \text{ kg/molekyl}$$

$$pV = Nk_B T \Rightarrow \frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T} \Rightarrow \rho = \frac{\langle m \rangle p}{k_B T}$$

$$\Rightarrow dp = -\frac{\langle m \rangle p g dz}{k_B T}$$

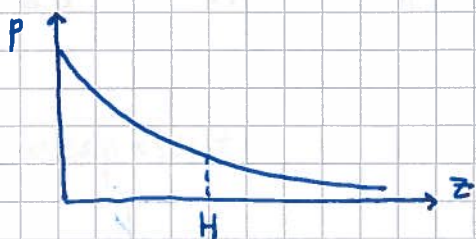
$$\Rightarrow \int_{p(0)}^{p(z)} \frac{dp}{p} = -\int_0^z \frac{\langle m \rangle g}{k_B T} dz$$

Her vil ρ og T variere med z (i store høyder, se øv. 10).

(97)

Antar ρ og T konstante og finner

$$p(z) = p(0) \exp(-z/H) \quad ; \quad H = \frac{k_B T}{\langle m \rangle g} \approx 7.6 \text{ km} \quad \left(\begin{array}{l} \text{med} \\ T = 260 \text{ K} \end{array} \right)$$

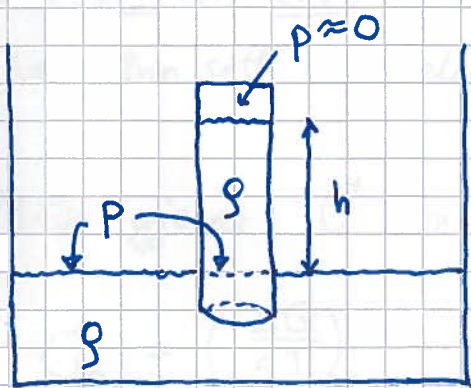


Enklere med væske med $\rho = \text{konst}$:

$$\Delta p = -\rho g \Delta z$$

Δz = høydeforskjellen på væskesøylen

Barometer:



$$h = p / \rho g$$

Hg (kvikksølv): $\rho = 13.6 \text{ g/cm}^3$

$$p = 1 \text{ atm} \hat{=} h = 760 \text{ mm Hg}$$

Vann: $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$

$$p = 1 \text{ atm} \hat{=} h = 10.3 \text{ m H}_2\text{O}$$

Varme og varmekapasitet [YF 17.5; LHL 13.2]

Varme $\stackrel{\text{def}}{=}$ energi som overføres pga temperaturforskjell

Arbeid = andre former for energioverføring

Varmekapasitet = $\frac{\text{tilført varme}}{\text{temperaturøkning}}$

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

Dvs: Et system med stor varmekapasitet C kan motta (og avgir) mye varmeenergi ΔQ uten at temperaturen endres særlig mye (liten ΔT).

Et varmereservoar avgir/mottar varme uten at T endres; har sånn sett uendelig stor varmekapasitet.

Måler gjerne C 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.: $c_m = C/n$ (J/mol·K)

Pr masseenhet: $c = C/M$ (J/kg·K)

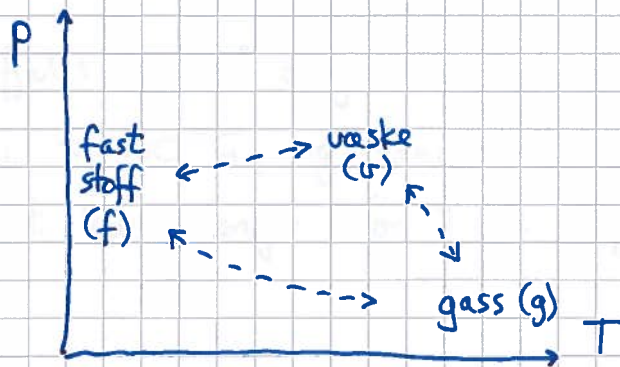
1 cal (kalori) = varmen som øker T fra 14.5°C til 15.5°C
i 1g H_2O ved $p = 1 \text{ atm}$
= 4.184 J

(dvs $c_p = 4.184 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ ved 1 atm og $\approx 15^\circ\text{C}$)

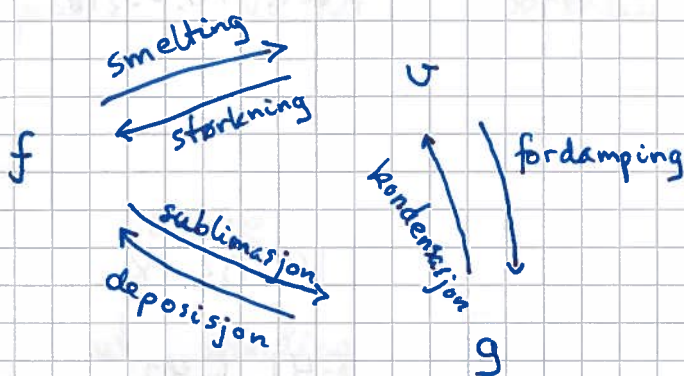
Faseoverganger og latent varme

[YF 17.6, 18.6 ; LHL 13.2, 17.10]

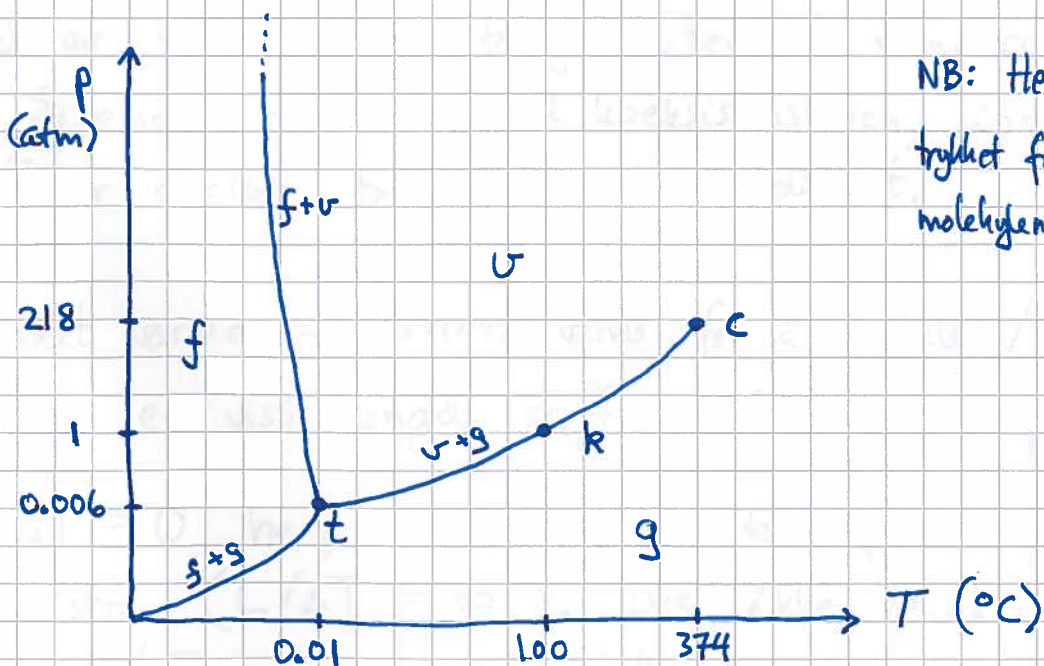
pT - diagram, kvalitativt:



Markerer de ulike faseovergangene med koeksistenslinjer:



H₂O:



NB: Her er p trykket fra H₂O-molekylene.

Koeksistenslinjer (f+v, v+g, f+g): I o fasar i likevekt.
 Tripelpunktet (t): Alle 3 fasar i samtidig likevekt.

Kokepunktet (k): Her er damptrykket lik det omgivende trykket, som regel ca 1 atm. Hvis $T > T_k$ inne i væsken, omdannes væske til gass. Vi får gassbobler, og væsken koker. (100)

Høyt til fjells er det omgivende trykket lavere enn ved havnivå. Da er $T_k < 100^\circ\text{C}$, og vannet koker ved lavere temp. enn 100°C . Da må egget kokes lenger for å bli "passer kokt"!

Kritisk punkt (c): Væske/gass koeksistenslinjen ender her. Hvis $p > p_c$ og $T > T_c$, er det ingen forskjell på væske og gass! Vi har et superkritisk fluid.

Latent varme:

Vi må bryte bindinger for å smelte fast stoff eller fordampe væske, eller sublimere fast stoff. Dette krever tilførsel av varme, men foregår uten at temperaturen øker. Systemet holder seg på koeksistenslinjen, inntil alt stoff er smeltet, fordampet eller sublimeret.

L = latent varme = påkrevd varme for å smelte / fordampe / sublimere en viss mengde stoff, ved en gitt temp. T .

Siden $\Delta T = 0$ her, er varmekapasiteten på ~~sett~~ og vis uendelig stor ($L/\Delta T = \infty$). Dvs, ikke hensiktsmessig å bruke $L/\Delta T$, men rett og slett L .