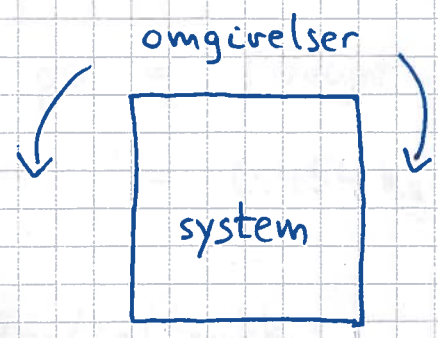


TERMISK FYSIKK

[YF 17-20 ; LHL 13-18]

System og omgivelser

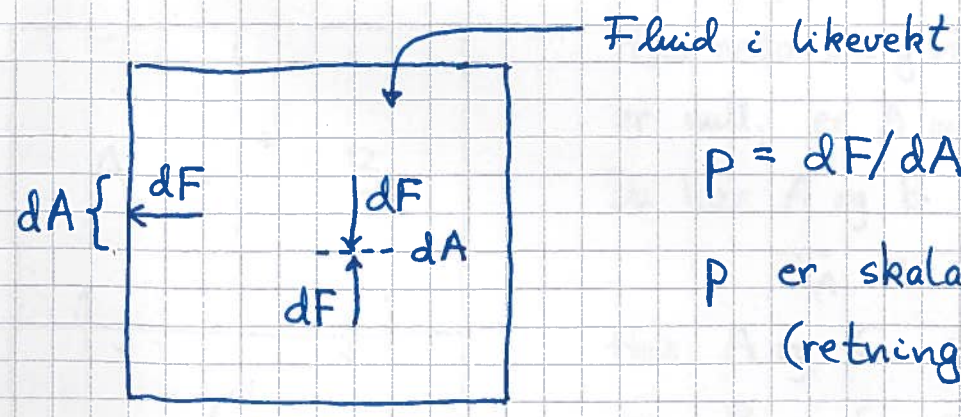


Systemet kan utveksle energi og masse med sine omgivelser

En god termos er termisk isolert og materielt lukket.
 En kopp kaffe utveksler energi (varme) og masse (molekyler) med omgivelsene.

De mest sentrale størrelsene i termodynamikken er trykk og temperatur.

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



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

$$\frac{\hat{n} \uparrow \downarrow d\vec{F}}{dA}$$

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

Enheter for trykk:

(118)

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

1 bar = 10^5 Pa

1 atm $\approx 1.01325 \cdot 10^5$ Pa ≈ 1 bar = normalt lufttrykk

1 psi = (weight of) one pound pr square inch
 $= 0.454 \text{ kg} \cdot 9.81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} / (25.4 \cdot 10^{-3} \text{ m})^2 \approx 6.9 \text{ kPa}$

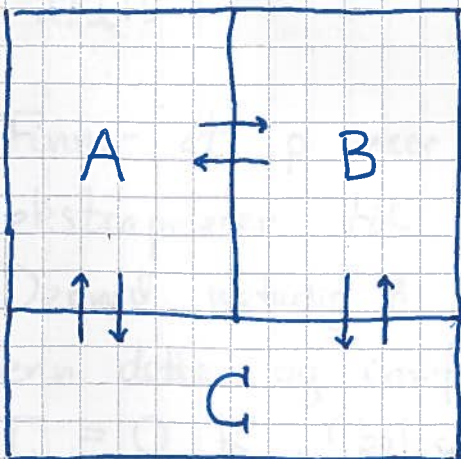
Partialtrykk:

I en blanding av ulike molekyler bidrar hver type med hvert sitt partialtrykk.

Luft = $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{Ar}, \dots$

$$\Rightarrow p = p_{\text{N}_2} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{Ar}} + \dots$$

Temperatur og termisk likevekt [YF17.1; LHL 13.1]



A, B og C kan utveksle energi.

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

Da har A og B lik temperatur:

$$T_A = T_B$$

Hvis A og C er i termisk likevekt

og B og C ————— " ———— ,

da er også A og B i termisk likevekt;

$$T_A = T_B = T_C$$

Temperatur måles med termometer, som baserer seg på at en eller annen fysisk størrelse endrer seg når T endres; f. eks væskevolum, gasstrykk, elektrisk motstand osv.

Enheter for temperatur:

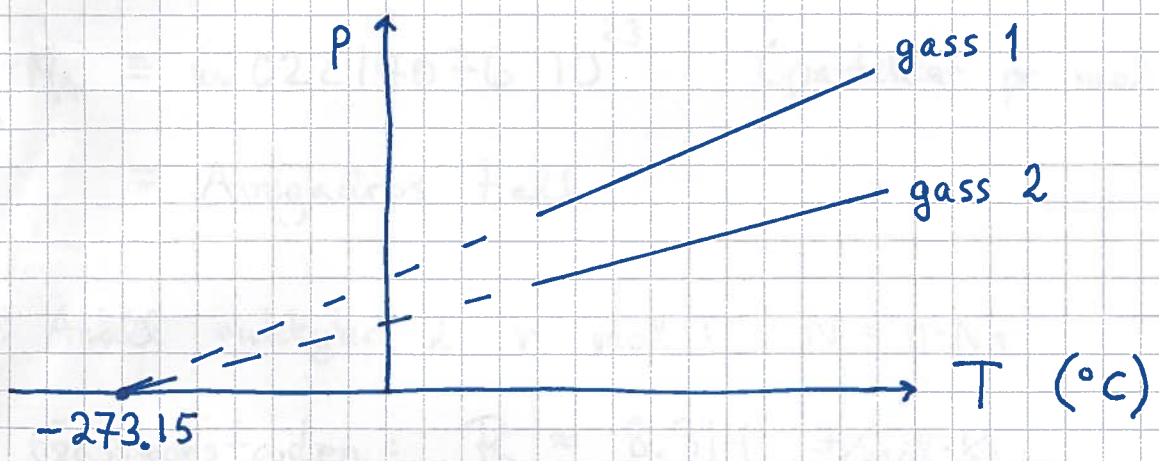
Celsius-skalaen:

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

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

Absolutt temperatur:

Mål $p(T)$ for ulike gasser med lav tetthet, i beholder med konstant volum V .



Finner at p øker lineært med T , og at alle kurvene ekstrapolerer til $p=0$ ved $T = -273.15^{\circ}\text{C}$.

Dermed naturlig å tenke seg at T ikke kan bli lavere enn dette og innføre absolutt temperatur slik at $T = 0\text{ K}$ (kelvin) tilsvarer -273.15°C . Med valget $\Delta T = 1\text{ K}$ tilsvarer $\Delta T = 1^{\circ}\text{C}$ vil da H_2O fryse ved 273.15 K og koke ved 373.15 K .

Tilstandsligning for ideell gass [YF 18.1; LHL 13.3]

Eksperimenter med gasser med lav tetthet gir

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

Ideell gass tilstandsligning

Tilstandsvariable (som kan varieres i eksperimentene):

$p =$ trykk (Pa = N/m²)

$T =$ temperatur (K)

$V =$ volum (m³)

$n =$ stoffmengde (mol)

1 mol = N_A partikler

$N_A \equiv 6.02214076 \cdot 10^{23}$ (partikler pr mol)

= Avogadros tall

\Rightarrow Antall molekyler i n mol: $N = n \cdot N_A$

Gasskonstanten: $R \approx 8.314$ J/mol·K

$nR = \frac{N}{N_A} \cdot R = N \cdot k_B$

med $k_B = \frac{R}{N_A} \equiv 1.380649 \cdot 10^{-23}$ J/K

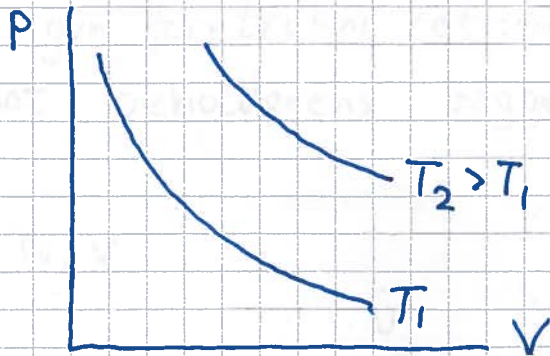
= Boltzmanns konstant

\Rightarrow
$$p \cdot V = N k_B T$$

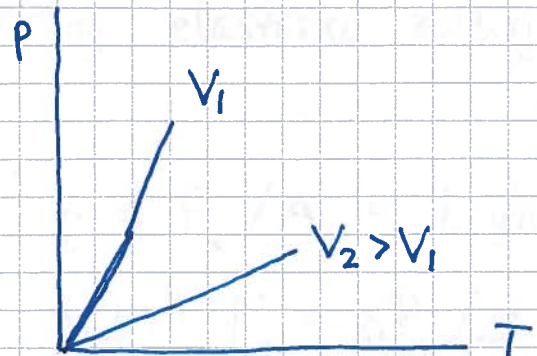
Grafisk, med gitt n og en av de variable holdt konstant:

(121)

$$p(V, T) = nRT/V$$

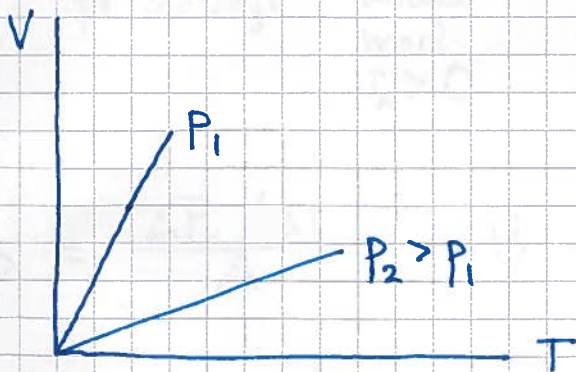


Isoterm: $T = \text{konst.}$



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

$$V(p, T) = nRT/p$$

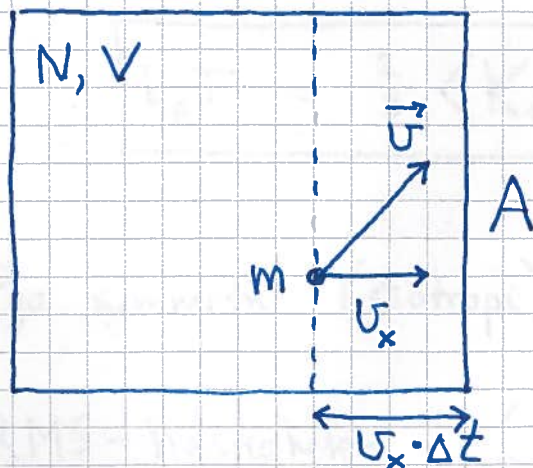


Isobar: $p = \text{konst.}$

Mikroskopisk tolkning av p og T i gasser

[YF 18.3; LHL 14.1] (Kinetisk gassteori)

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



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

$$N2: F_x = \Delta P_x / \Delta t$$

ΔP_x = impuls overført fra molekylene til veggen i løpet av tid Δt

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

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

Molekylene har ulike hastigheter; må erstatte u_x^2 med en middelværdi:

$u_x^2 \rightarrow \langle u_x^2 \rangle$, og siden fartsfordelingen er isotrop, må vi ha $\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle$, slik at

$$\langle u_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle u^2 \rangle$$

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

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

$pV = Nk_B T$ gir nå

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

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

RMS-hastigheten (Root Mean Square):

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

Eks: CO_2 i luft ved $+20^\circ C$

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

$$T = 293 \text{ K}$$

$$\Rightarrow v_{rms} = 408 \text{ m/s}$$

Termodynamiske koeffisienter [YF 17.4; LHL 13.2]

Lineær utvidelseskoeff. (faste stoffer)

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

Kan gi solskyng hvis togskinner legges for tett.

(Stål: $\alpha = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$)

Volumutvidelseskoeff.

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

Faste stoffer: $\beta = 3\alpha$ (fordi $V = L^3$)

Eks: Pga en åpen krystallstruktur er is lettere enn vann, dvs $\beta(\text{H}_2\text{O}) < 0$ mellom 0°C og $+4^\circ\text{C}$. Hindrer innsjøer å fryse til bunns.

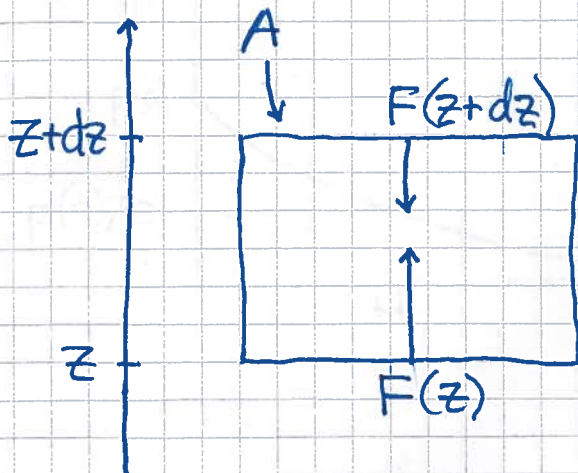
Kompressibilitet og bulkmodul

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \text{isoterm kompressibilitet}$$

$$B = 1/\kappa = \text{isoterm bulkmodul}$$

Mer om trykk ; to eksempler :

Eks 1 : Hvordan artar p med høyden over havet ?



Luftmasse i volumet dV :

$$dM = \rho dV = \rho A dz$$

ρ = luftas masseleitet

$$dM \text{ i likevekt} \Rightarrow \sum \vec{F} = 0$$

$$\Rightarrow F(z) = F(z+dz) + dM \cdot g$$

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

$$\Rightarrow dp = p(z+dz) - p(z) = -\rho g dz$$

$$\rho = \langle m \rangle N/V = \langle m \rangle p / k_B T \quad (\text{ideell gass})$$

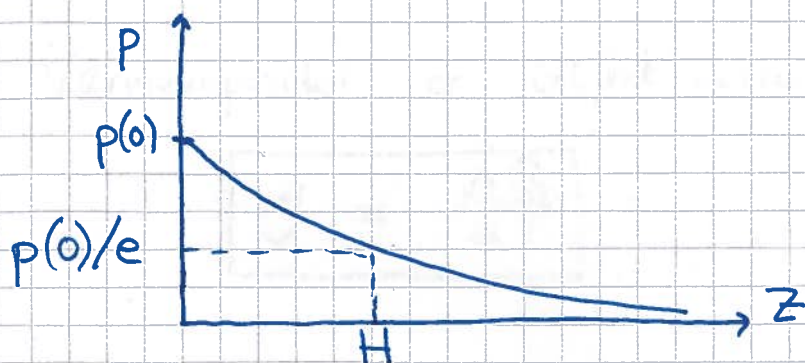
$$\text{Luft: } \langle m \rangle \approx \frac{29 \text{ g/mol}}{6.02 \cdot 10^{23} \text{ molekyler/mol}} \approx 4.8 \cdot 10^{-26} \frac{\text{kg}}{\text{molekyl}}$$

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

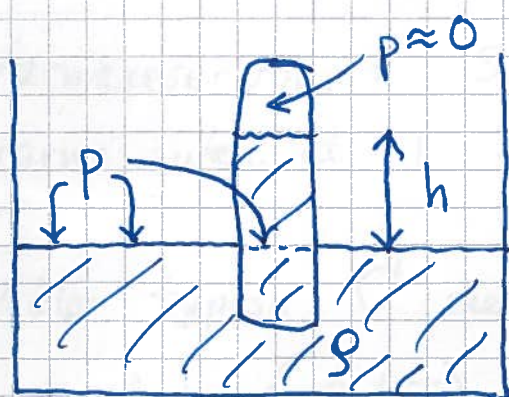
Med ikke for stor z kan vi anta konstante g og T , med f.eks. (en midlere) $T \approx 260 \text{ K}$.

$$\Rightarrow p(z) = p(0) \exp(-z/H)$$

$$\text{med } H = k_B T / \langle m \rangle g \approx 7.6 \text{ km}$$



Eks 2: Barometer



Væske med (konstant) ρ masselethet

$$\Rightarrow \underline{P = \rho g h}$$

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

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

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

$$\Rightarrow 1 \text{ atm} \hat{=} h \approx 10 \text{ m}$$

(\Rightarrow "Sugepumpe" ; max 10 m høydeforskjell)

Varme og varmekapasitet [YF 17.5; LHL 13.2]

(127)

Varme er energi overført pga en temperaturforskjell

Andre former for energioverføring er arbeid.

Varmekapasitet er tilført varme pr temperaturøkning:

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

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

Dvs, $\Delta Q = C \Delta T$, slik at stor C betyr at systemet kan motta (eller avgis) mye varme uten at T endres i særlig grad.

Varmereservoar: System som kan avgis og motta varme uten at T endres; dvs $C \rightarrow \infty$

Måler typisk C med p eller V holdt konstant:

$$C_p = (\Delta Q / \Delta T)_p ; \quad C_v = (\Delta Q / \Delta T)_v$$

Molar varmekap.: $c_m = C/n$ (J/mol·K)

Pr masseenhet: $c = C/M$ (J/kg·K)

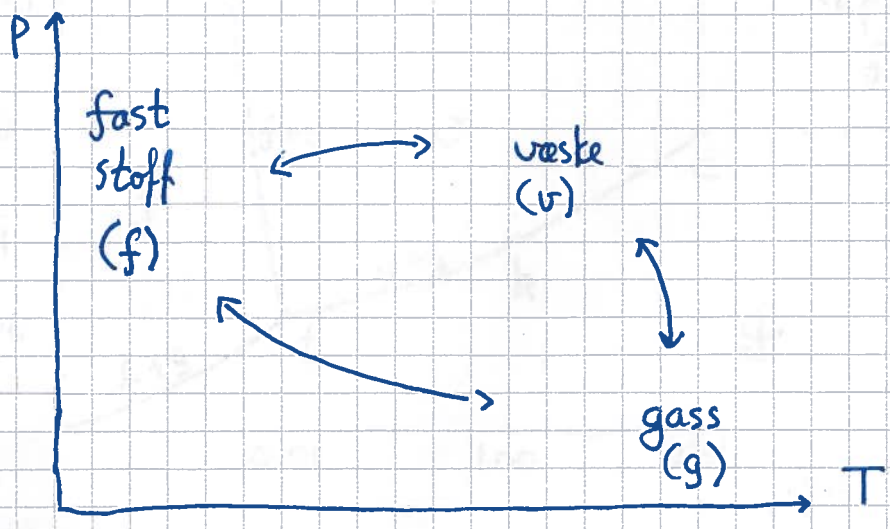
Energimengden 1 cal øker T fra 14.5 til 15.5°C i 1g vann ved trykk 1 atm;

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

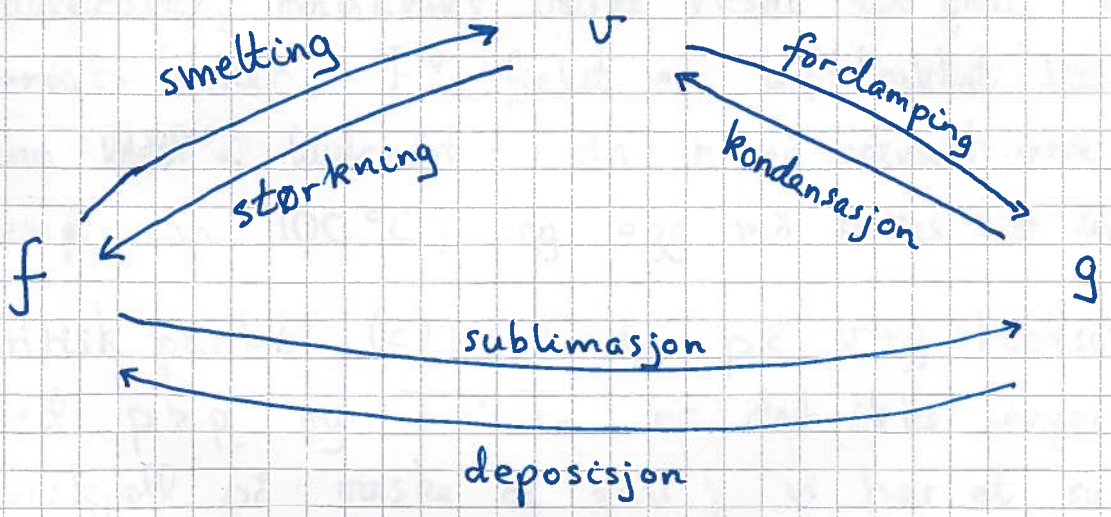
Faseoverganger og latent varme

[YF 17.6, 18.6 ; LHL 13.2, 17.10]

Kvalitativt (p, T) - diagram :

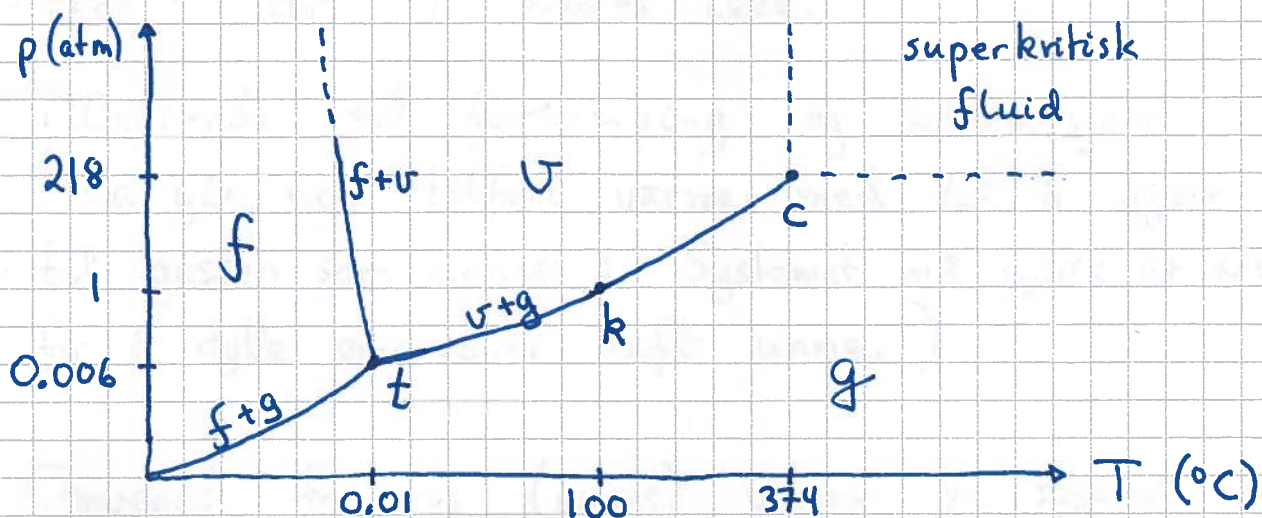


Faseoverganger (terminologi):



Termodynamisk likevekt mellom to faser markeres med koeksistenslinjer

Eks: H_2O ($p = p_{H_2O}$ = partialtrykket pga H_2O)



Trippelpunktet (t): Alle 3 faser i samtidig likevekt

Kokepunkt (k): p_{H_2O} er lik det omgivende trykket på ca 1 atm. Når T overstiger $100^{\circ}C$ nede i kasserollen, omdannes væske raskt til gass, dvs vannet koker. På fjellet er lufttrykket litt lavere enn ~~væske~~ i lavlandet; da koker vannet ved lavere temp. enn $100^{\circ}C$, og egg må kokes litt lenger tid.

Kritisk punkt (c): Enden på $v+g$ koeksistenslinjen. Med $p > p_c$ og $T > T_c$ er det ikke lenger noen forskjell på væske og gass; vi har et superkritisk fluid.

CO_2 : $T_c = 31.1^{\circ}C$, $p_c = 72.9$ atm.

Youtube: Supercritical CO_2

Robin Mutschler, ETH Zürich

Latent varme :

Smelting krever tilførsel av varme (energi), for å bryte kjemiske bindinger. Systemets indre potensielle energi øker, uten at molekylene kinetiske energi øker ; dvs T endres ikke.

Tilsvarende ved fordamping og sublimasjon. (Da går noe tilført varme med til å gjøre plass til gassen som dannes : Systemet må gjøre et arbeid for å dytte omgivende luft unna.)

Omvendt frigjøres (avgis) varme fra systemet til omgivelsene ved størkning, kondensasjon og ~~sub~~ deposisjon.

Når T ikke endres, forblir systemet på koeksistenslinjen inntil alt stoff er smeltet, fordampet eller sublimert.

Latent varme L er påkrevd (evt. avgitt) varme for å smelte, fordampe eller sublimere en gitt mengde stoff ved gitt T (evt. størkne, kondensere eller deponere).

Eks: H_2O nær trippelpunktet

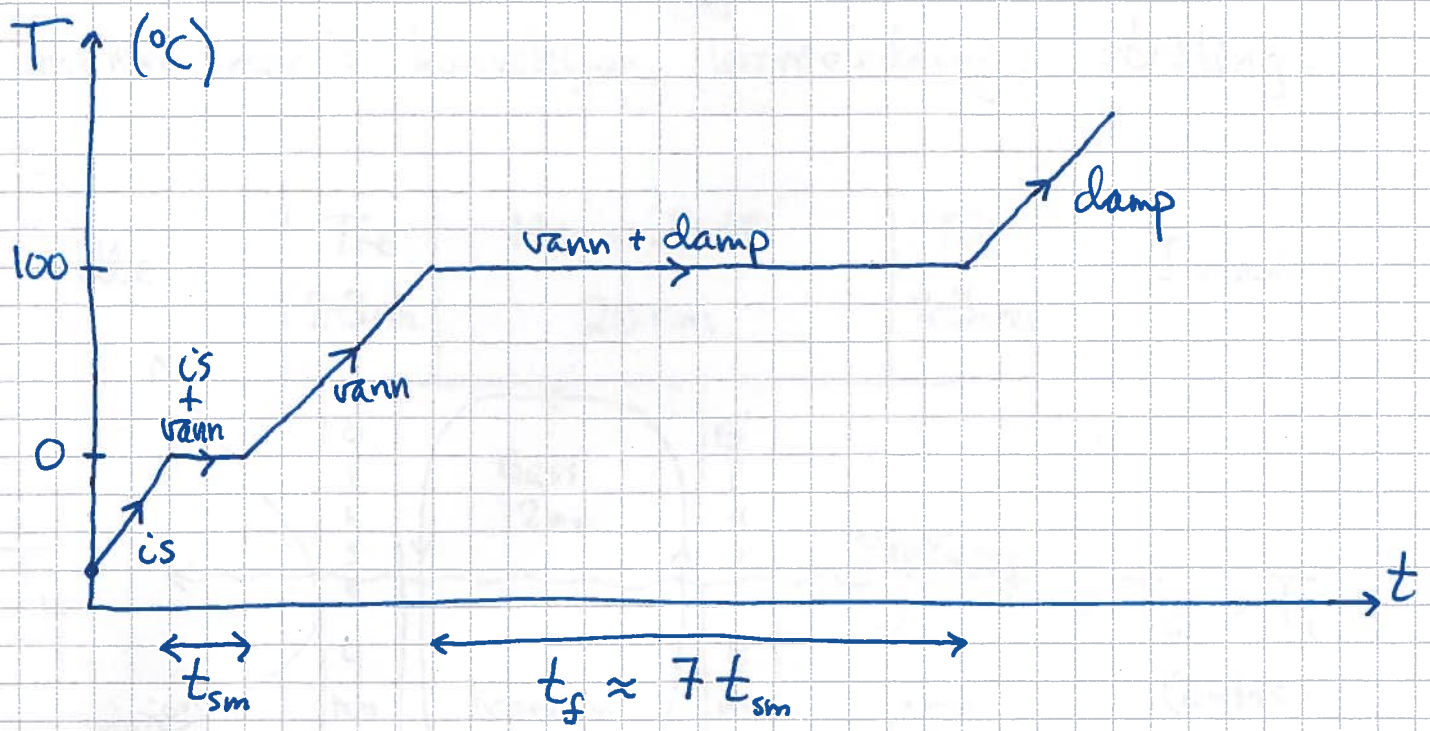
$L_{sm} \approx 80 \text{ cal/g}$, $L_f \approx 600 \text{ cal/g}$, $L_{sub} \approx 680 \text{ cal/g}$

dvs $L_{sub} \approx L_{sm} + L_f$, som ventet.

Ved 1 atm : $L_f \approx 540 \text{ cal/g}$

Når $T \rightarrow T_c$: $L_f \rightarrow 0$; da er væske = gass !

$T(t)$ for H_2O ved konstant tilførsel av varme pr tidsenhet (dvs konstant varmeeffekt):



Framstilling i (p, T) - diagrammet:

