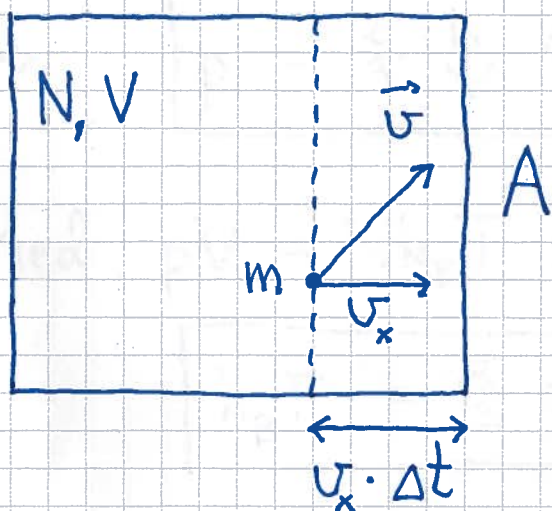


Mikroskopisk tolkning av p og T i gasser

(109)

[YF 18.3; LHL 14.1] ("Kinetisk gassteori")

Anta gass med lav tetthet, isotrope forhold (dvs 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

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

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

Molekylene har isotrop fordeling av hastigheter

$\Rightarrow v_x^2$ må erstattes av middelverdien

(110)

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle, \text{ der } \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle$$

$$\text{og } \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \text{ (isotrop!)}$$

Midlere translasjonsenergi pr molekyl:

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

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

Med $pV = Nk_B T$:

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

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

Molekylene RMS-hastighet (Root Mean Square):

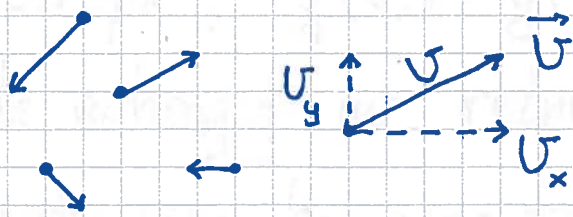
$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3k_B T / m}$$

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

$$m = (12 + 2 \cdot 16) \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}, \quad T = 293 \text{ K}$$

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

Maxwells hastighetsfordeling [YF 18.5; LHL 14.3] (111)



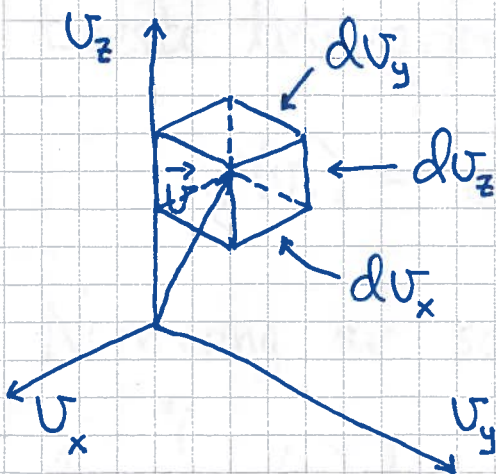
$$v = |\vec{v}|$$

$g(v_x) dv_x$ = sannsynligheten for at et (tilfeldig valgt) molekyl har x-komponent av $\vec{v}$ mellom v_x og $v_x + dv_x$

$F(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z = F(\vec{v}) d^3v$ = sanns. for hastighet "mellom" $\vec{v}$ og $\vec{v} + d\vec{v}$, dvs sanns.

for hastighet i "boks" med volum

$$d^3v = dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$$



$f(v) dv$ = sanns. for $|\vec{v}|$ mellom v og $v + dv$

Antar:

- isotropi; $g(v_x) = g(-v_x)$ og $F(\vec{v}) = F(v)$, dvs ikke avhengig av retningen på $\vec{v}$
- uavhengige komponenter v_x, v_y, v_z ; måling av f.eks v_x for et molekyl sier intet om v_y og v_z

Dermed:

$$F(v) d^3v = [g(v_x) dv_x] \cdot [g(v_y) dv_y] \cdot [g(v_z) dv_z]$$

dvs
$$F(v) = g(v_x) \cdot g(v_y) \cdot g(v_z)$$

[Analogi: Sanns. for å få 3 like med 3 terninger = $\frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6}$]

Eneste løsningsform er

$$g(v_x) = e^{a-bv_x^2} \quad (\Rightarrow F(v) = e^{3a-bv^2})$$

Normering av sannsynlighet gir

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) dv_x = e^a \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-bv_x^2} dv_x}_{\sqrt{\pi/b}} \Rightarrow e^a = \sqrt{b/\pi} \quad [\text{s. 96-97; 2013}]$$

Videre er

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 g(v_x) dv_x = \sqrt{\frac{b}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-bv_x^2} dv_x$$

"Tricks":

(113)

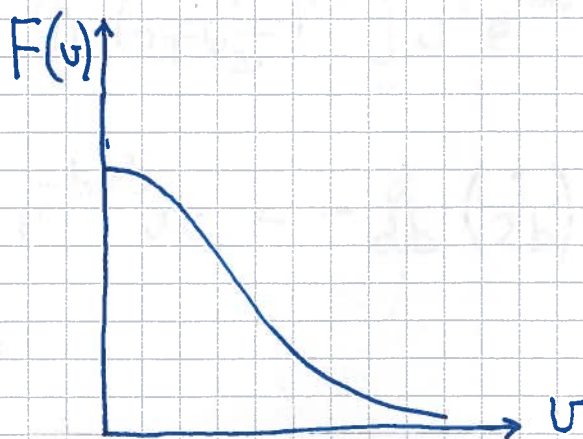
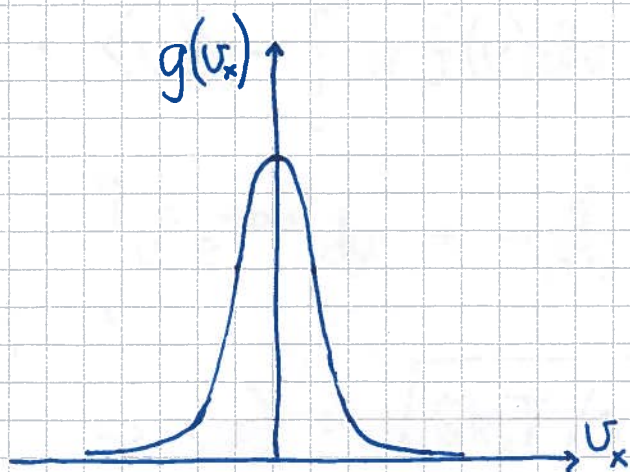
$$\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-bv_x^2} dv_x = -\frac{d}{db} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-bv_x^2} dv_x \right\} = -\frac{d}{db} \left(\frac{\pi}{b} \right)^{1/2} \\ = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} b^{-3/2}$$

$$\Rightarrow \frac{k_B T}{m} = \sqrt{\frac{b}{\pi}} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \cdot b^{-3/2} \Rightarrow b = \frac{m}{2k_B T}$$

Dermed:

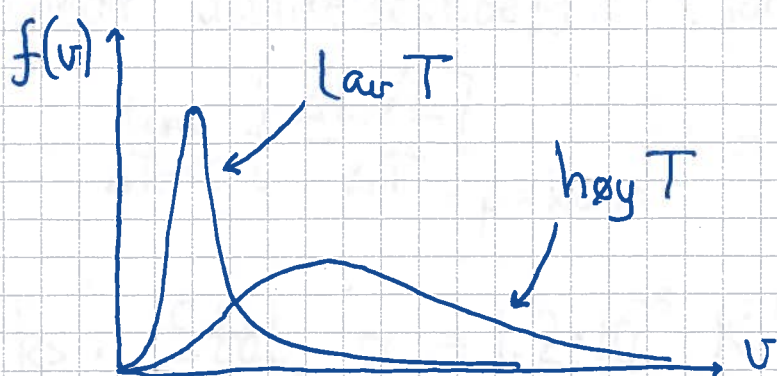
$$g(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2k_B T}$$

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



Andelen molekyler med $|\vec{v}|$ mellom v og $v+dv$ er $F(v)$ ganget med volumet av kuleskallet mellom v og $v+dv$, dvs $F(v) \cdot 4\pi v^2 dv = f(v) \cdot dv$

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



Eksempler :

- $\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0$ (pga symmetri)

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

- $\langle v \rangle = \int_0^\infty v f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-mv^2/2k_B T} dv$

$$\int_0^\infty v^3 e^{-bv^2} dv = -\frac{d}{db} \int_0^\infty v e^{-bv^2} dv = -\frac{d}{db} \left(\frac{1}{2b} \right) = \frac{1}{2b^2}$$

$$\Rightarrow \langle v \rangle = \sqrt{8k_B T / \pi m}$$

Termodynamiske koeffisienter [YF 17.4 ; LHL 13.2] (115)

Lineær utvidelseskoeff: (for 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, $\alpha = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, kan gi solsleng om sommeren hvis togsjennene legges med for lite mellomrom.

Volumutvidelseskoeff:

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

Faste stoffer: $\beta = 3\alpha$, siden $V = L^3$

Eks 1: $\beta(\text{etanol}) \approx 10^{-3} \text{ K}^{-1} \gg \beta(\text{glass}) \approx 2.7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
slik at spritsøylen stiger med økende T

Eks 2: Pga en "åpen" krystallstruktur er is lettere enn vann. Vann er tyngst (størst massetetthet) ved 4°C , dvs $\beta(\text{H}_2\text{O}) < 0$ mellom 0°C og 4°C ; hindrer innsjøer å bunnfryse.

Kompressibilitet og bulkmodul:

(116)

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

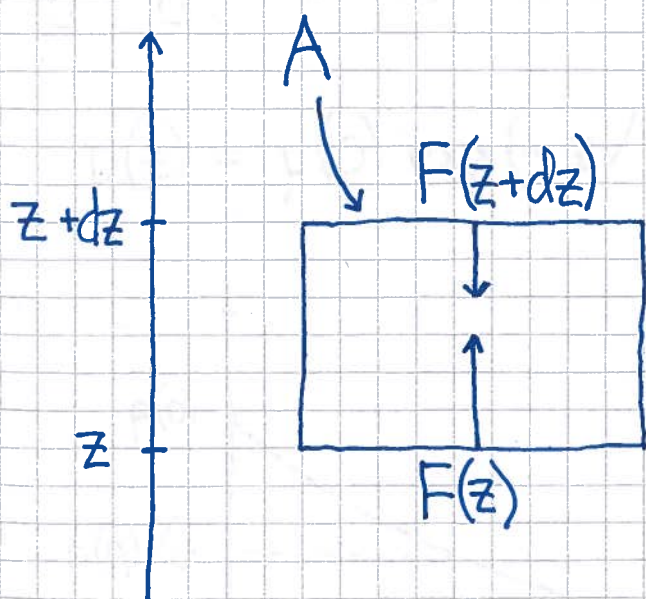
$$B = 1/\kappa = \text{isoterm bulkmodul}$$

Væsker og faste stoffer er bortimot inkompressible, med små verdier for κ . (H_2O : ca $5 \cdot 10^{-5}$ pr atm)

Mer om trykk - et par eksempler.

Eks 1: Trykkvariasjon i atmosfæren

Hvordan avtar p med høyden over havet?



Luftmasse i volum dV :

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

ρ = luftas massetetthet

dM er i likevekt

$$\text{når } \sum \vec{F} = 0$$

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

(117)

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

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

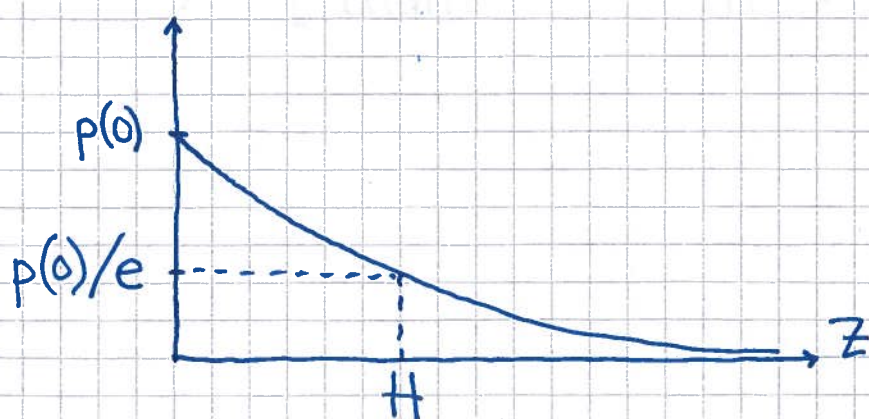
$$g = \langle m \rangle \cdot N/V = \langle m \rangle \cdot p/k_B T \quad (\text{ideell gass})$$

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

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

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

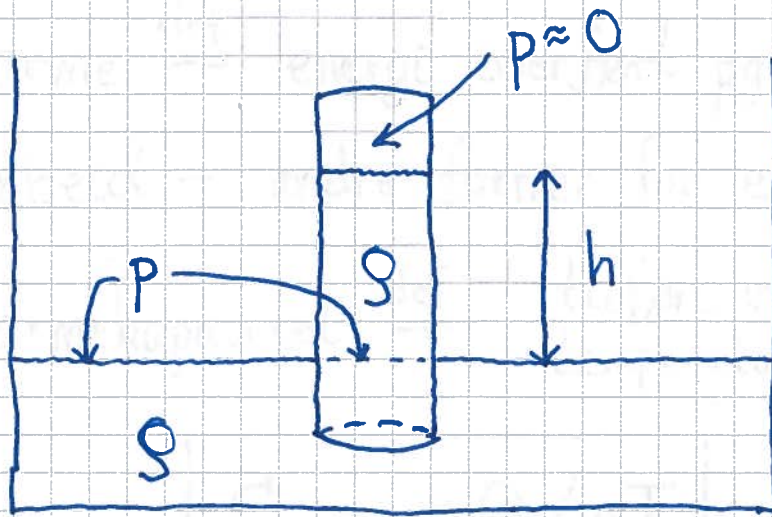
$$p(z) = p(0) \exp(-z/H) ; H = \frac{k_B T}{\langle m \rangle g} \approx 7.6 \text{ km}$$



[Øving 8;
Mars]

Eks 2: Barometer

(118)



Væske med konstant massetetthet ρ

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

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

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

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

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

Varme og varmekapasitet [YF 17.5; LHL 13.2] (119)

Varme def energi overført pga temperaturforskjell

Arbeid = andre former for energioverføring

Varmekapasitet def $\frac{\text{tilført varme}}{\text{temperaturøkning}}$:

$$C = \Delta Q / \Delta T \quad [C] = \text{J/K}$$

Stor $C \Rightarrow$ systemet kan motta (eller avgis) mye varme uten at temp. endres mye

Varmereservoar : System som kan avgis/motta varme uten at T endres ($\Rightarrow C \rightarrow \infty$)

Måler typisk C med p eller V holdt konstant:

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

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

Pr masseenh. : $c = C/M$ (J/kg·K)

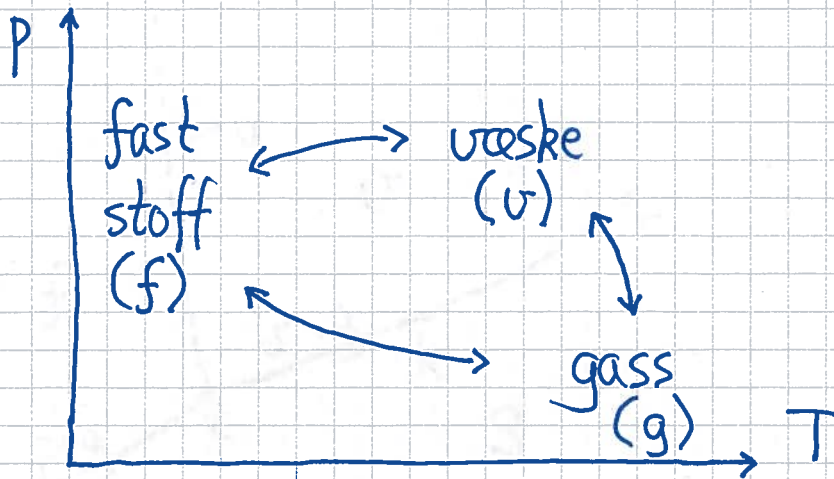
1 cal øker T fra 14.5 til 15.5°C i 1g H_2O ved 1 atm;

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

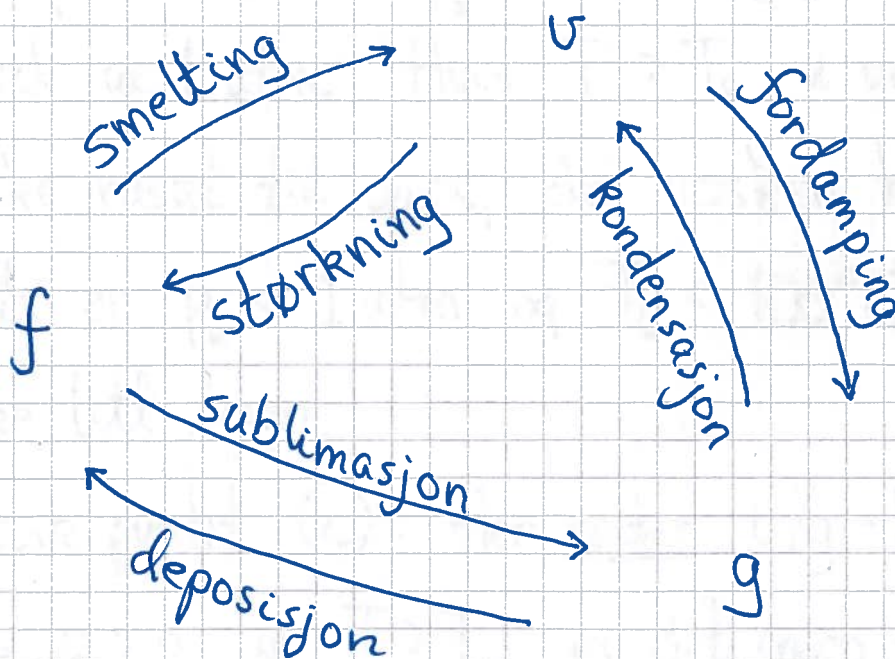
Faseoverganger og latent varme

[YF 17.6, 18.6 ; LHL 13.2, 17.10]

Kvalitativt (p, T) -diagram:



Faseoverganger:

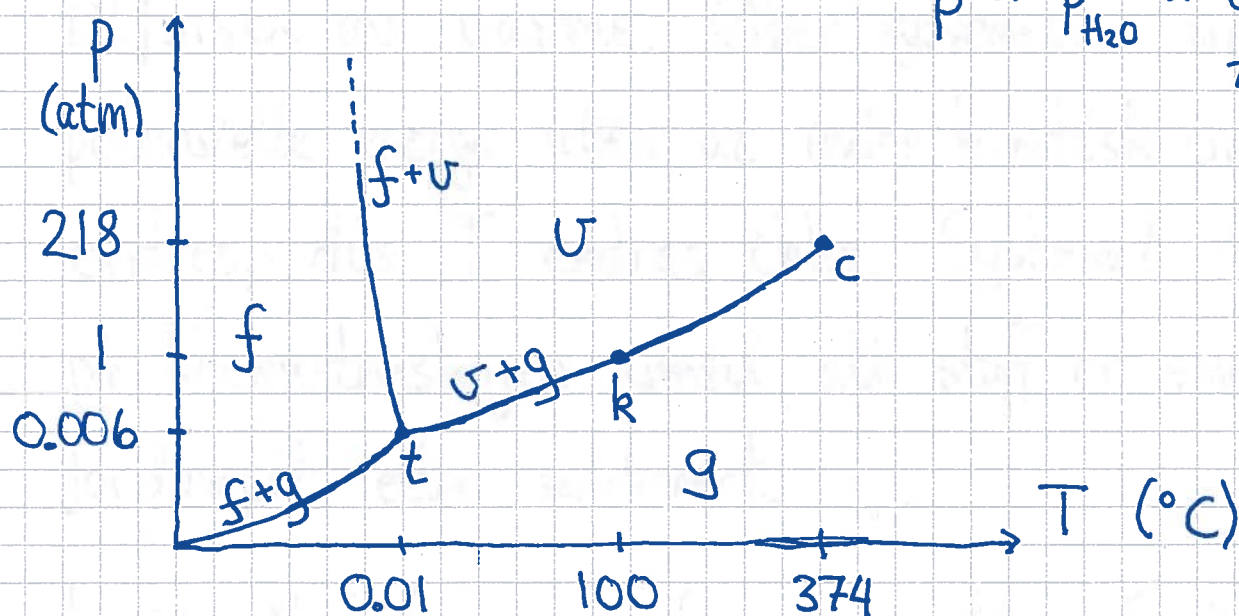


Termodynamisk likevekt mellom to faser markeres med koeksistenslinjer.

(121)

Eks: H_2O

$p = p_{H_2O} = \text{damp-trykket}$



Trippelpunkt (t): 3 faser i samtidig likevekt

Kokepunkt (k): $p_k = \text{det omgivende trykket}$, typisk ca 1 atm. Hvis $T > T_k$ i væsken, omdannes væske raskt til gass, dvs væsken koker. Høyt til fjells er $p_k < 1$ atm og $T_k < 100^{\circ}C$, så eggene må koke litt lenger.

Kritisk punkt (c): Her ender v/g-koeksistenslinjen.

Hvis $p > p_c$ og $T > T_c$, er det ingen forskjell på væske og gass. Har her et superkritisk fluid.

Latent varme:

Må bryte bindinger (og dytte omgivende luft unna) ved smelting, fordamping og sublimasjon. Krever tilførsel av varme. Øker systemets "indre" potensielle energi uten at indre kinetisk energi endres, dvs T endres ikke. Systemet forblir på koeksistenslinjen inntil alt stoff er smeltet, fordampet eller sublimert.

L = påkrevd varme for å smelte, fordampe eller sublimere en gitt mengde stoff ved gitt T .

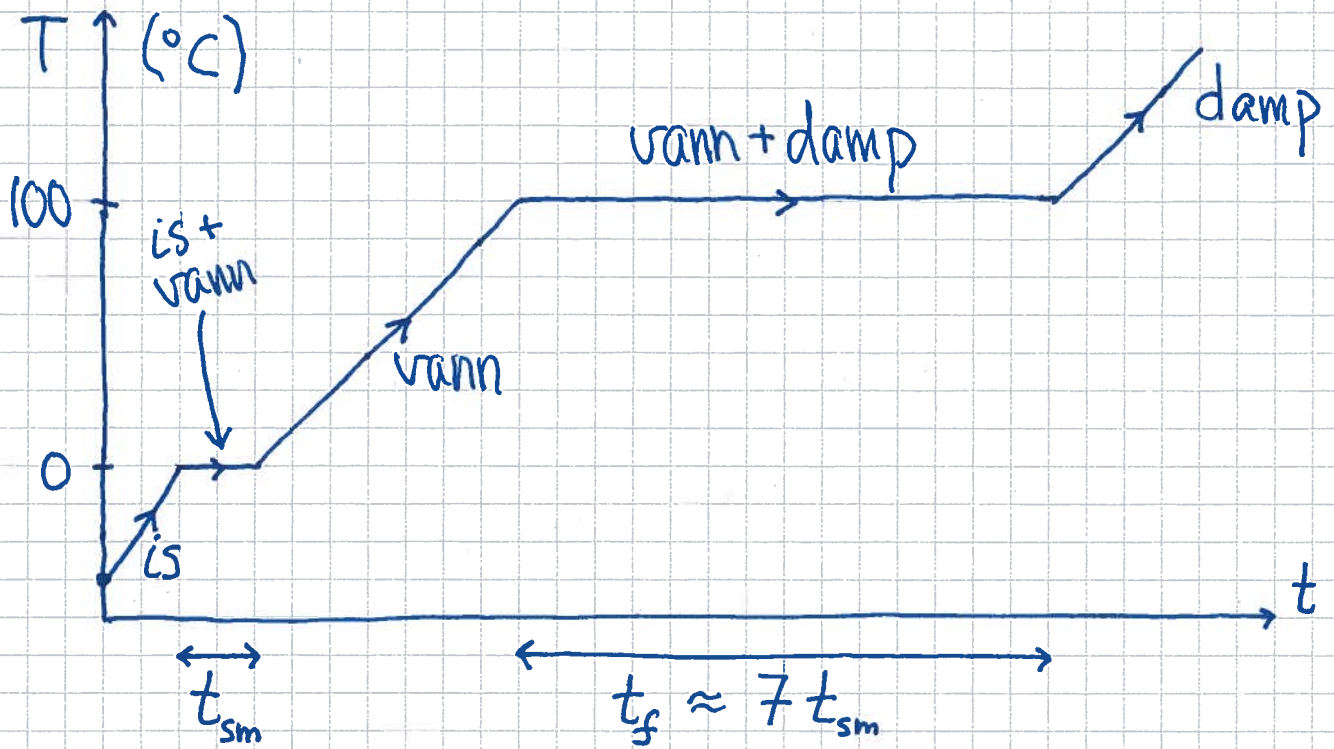
Eks: H_2O nær trippelpunktet

$L_{sm} \approx 80 \text{ cal/g}$, $L_f \approx 600 \text{ cal/g}$, $L_{sub} \approx 680 \text{ cal/g}$
dvs $L_{sub} \approx L_{sm} + L_f$ (rimelig!)

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

Når $T \rightarrow T_c$: $L_f \rightarrow 0$; "væske = gass"

Konstant tilførsel av varmeeffekt:



Samme prosess i (p, T) -diagrammet:

