

TERMISK FYSIKK

(97)

[YF 17-20 ; LHL 13-18 (LL 7, 8)]
(11, 12)

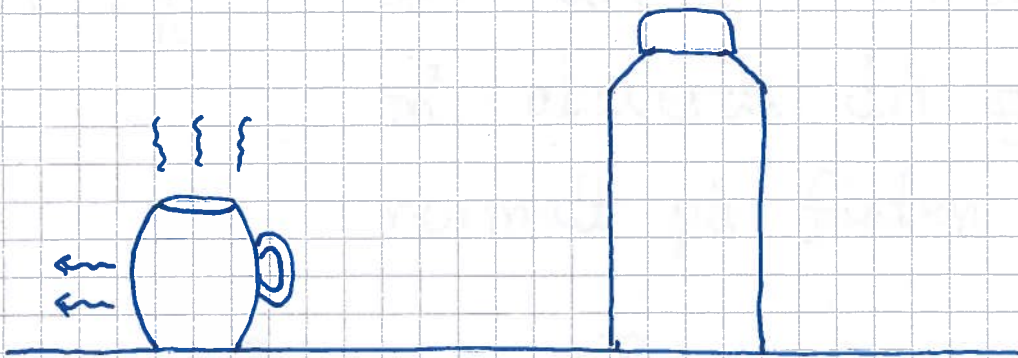
System og omgivelser

Et termodynamisk system kan utveksle energi og masse med sine omgivelser.

Eks :

Kaffen i en kopp utveksler både energi (varme) og masse (diverse molekyler) med lufta omkring. Termisk kontakt; materielt åpent.

Kaffen i en god termos er termisk isolert og materielt lukket.

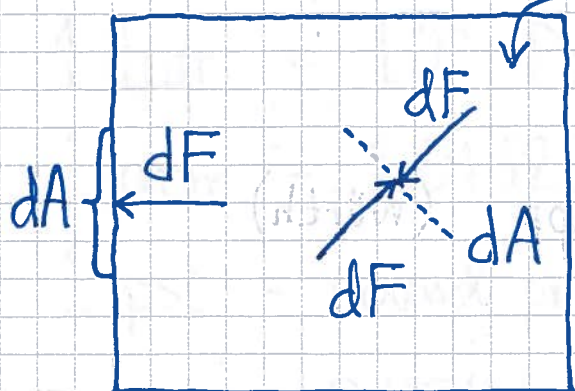


Sentrale størrelser er trykk og temperatur.

Trykk [YF 11.4, 12.2-3 ; LL 7.2, 8.1-4]

(98)

Fluid i likevekt.

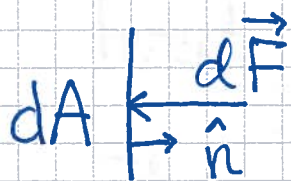


Trykket i fluidet def kraft pr flateenhet

$$p = dF/dA$$

p er skalar og isotrop (dvs retningsuavhengig)

Siden $dF = p dA$ og $d\vec{F}$ er vektor,
må $d\vec{A}$ også være vektor:



$d\vec{A} = dA \cdot \hat{n}$ = vektor med enhet m^2 , abs.verdi dA og retning normalt på flaten

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

Enheter:

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

1 bar = 10^5 Pa

1 atm = $1.01325 \cdot 10^5$ Pa ("normalt" lufttrykk)

1 psi = pound pr square inch

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

$$\approx 69 \text{ hPa}$$

"Måletrykk" (gauge pressure) = trykket
relativt atmosfæretrykket

Partialtrykk: I (gass-)blanding av
ulike molekyler bidrar hver type med
hvert sitt partialtrykk

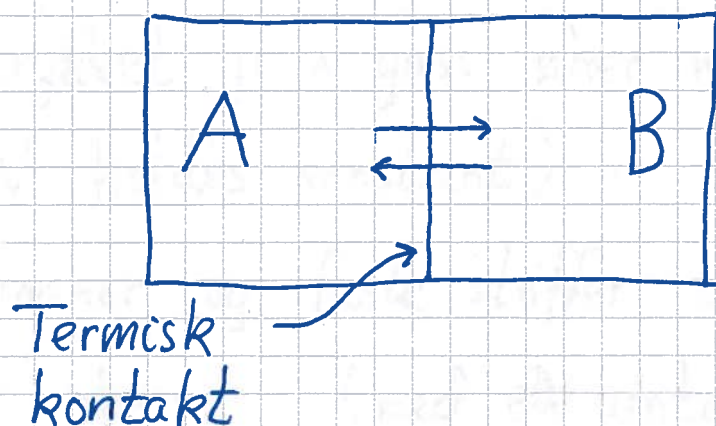
Eks: Luft er $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \dots$

$$\Rightarrow P = P_{\text{N}_2} + P_{\text{O}_2} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} + \dots$$

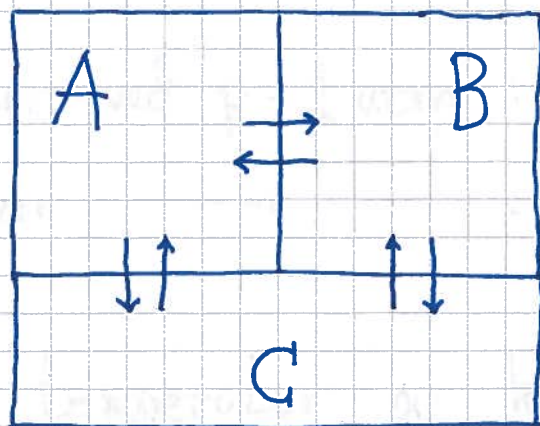
Temperatur og termisk likevekt

(100)

[YF 17.1 ; LHL 13.1]



Hvis netto energistrøm mellom A og B er null, er A og B i termisk likevekt.
Da har A og B lik temperatur, $T_A = T_B$.



Termodynamikkens 0. lov:

Hvis A og B begge er i termisk likevekt med C, er A og B i likevekt med hverandre, og $T_A = T_B = T_C$.

Måler T med termometre: Diverse fysiske størrelser endres når T endres Eks:

- trykket p i gass øker med T (når volumet V holdes konstant)
- væsker og faste stoffer utvider seg når T øker (med et unntak...)
- elektrisk motstand i metaller øker med T

Enheter og kalibrering:

Celsius-skalaen:

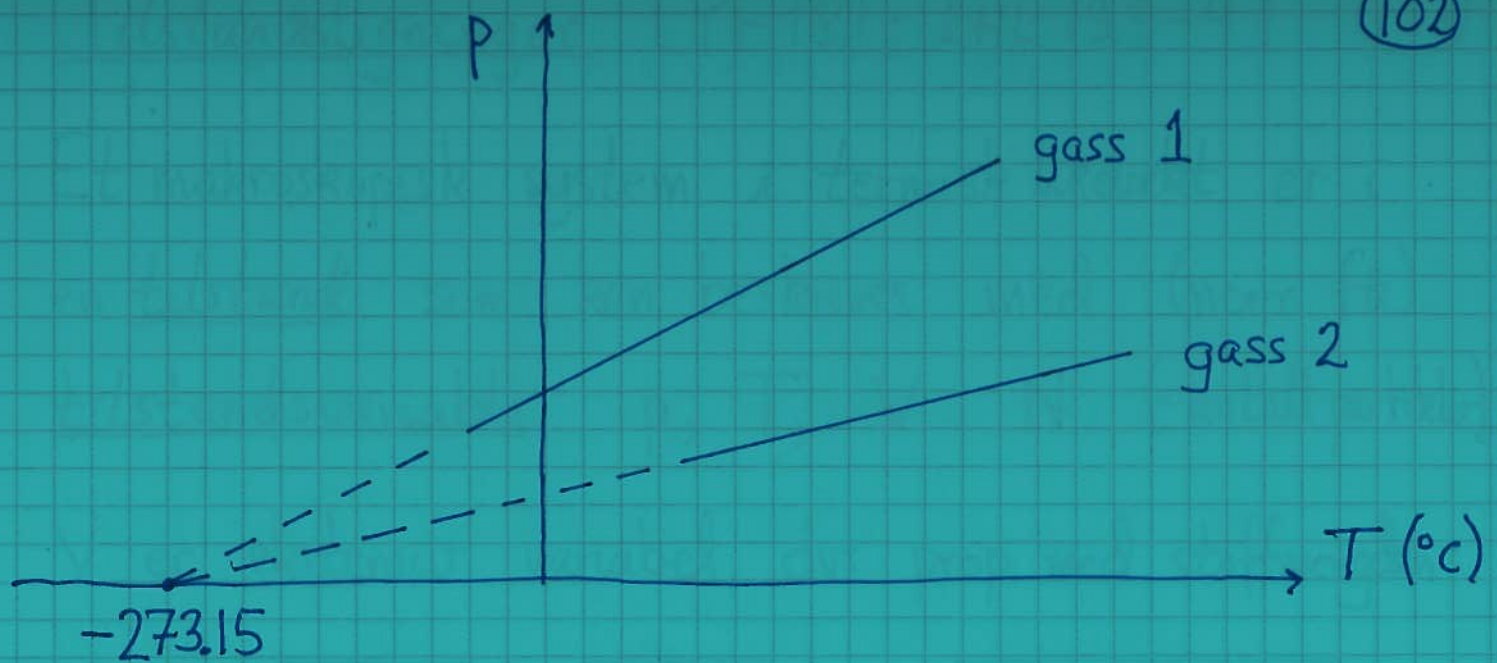
H_2O fryser ved $p = 1 \text{ atm}$: $T = 0^\circ \text{C}$

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

Absolutt temperatur og kelvin-skalaen:

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

Gir lineære sammenhenger som alle ekstrapolerer til $p = 0$ ved $T = -273.15 \text{ K}$.



Kaller -273.15°C det absolutte nullpunkt og
 lar $T = 0\text{ K}$ (kelvin) tilsvare -273.15°C ,
 mens $\Delta T = 1\text{ K}$ tilsværer $\Delta T = 1^{\circ}\text{C}$.

$\Rightarrow \text{H}_2\text{O}$ fryser og koker ved hhv 273.15 K og 373.15 K

Standard referanse 1954 - (ca?) 2018:

Is, vann og vanndamp er i samtidig likevekt
 ("koeksistens") ved $T_t = 273.16\text{ K}$ og $p_t = 611.66\text{ Pa}$
 (= partialtrykket til vanndamp); det såkalte
trippelpunktet til H_2O .

[Foreslått ny def. av enheten K baseres på at
 Boltzmanns konstant får eksakt verdi $k_B = 1.380649 \cdot 10^{-23}\text{ J/K}$;
 ny def. av kg baseres på $h = 6.62607015 \cdot 10^{-34}\text{ Js}$]

Tilstandsligninger [YF 18.1; LHL 13.3-4] (103)

Et makroskopisk system i termisk likevekt er i en tilstand som kan beskrives med (noen få) tilstandsvariable p, T, V, N (= antall partikler).

V er ekstensiv variabel, dvs prop. med stoffmengden:

$$\boxed{V} + \boxed{V} = \boxed{2V}$$

p og T er intensive, dvs uavh. av stoffmengden:

$$\boxed{p, T} + \boxed{p, T} = \boxed{p, T}$$

Før gitt stoffmengde (N) uttrykker en tilstandsligning en sammenheng mellom p, T og V :

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

dvs

$$p = p(T, V); \quad V = V(T, p); \quad T = T(V, p)$$

Exp. med gasser med lav tetthet gir

(104)

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

Ideell gass tilstandsligning

n = stoffmengden, målt i enheten mol ; pr
i dag knyttet til def. av enheten kg ; foreslått
ny def.: $1 \text{ mol} \equiv 6.02214076 \cdot 10^{23}$ partikler

$R \approx 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ (gasskonstanten)

Avogadros tall: $N_A \equiv 6.02214076 \cdot 10^{23}$ (med ny def.)

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

$$\Rightarrow n \cdot R = N \cdot (R/N_A) = N \cdot k_B$$

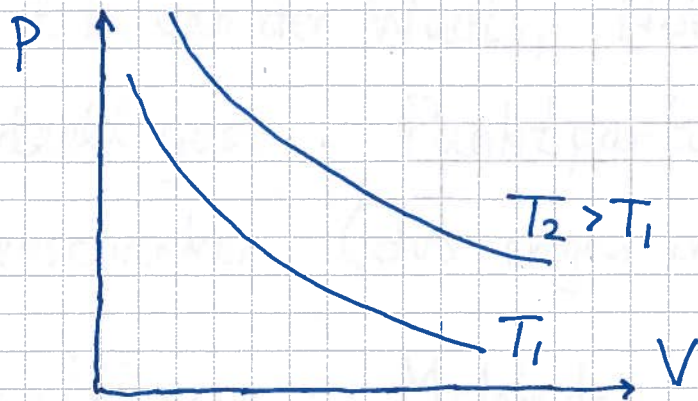
Boltzmanns konstant: $k_B = R/N_A \equiv 1.380649 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ (ny def.)

($\Rightarrow R \equiv 6.02214076 \cdot 1.380649 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ etter ny def.)

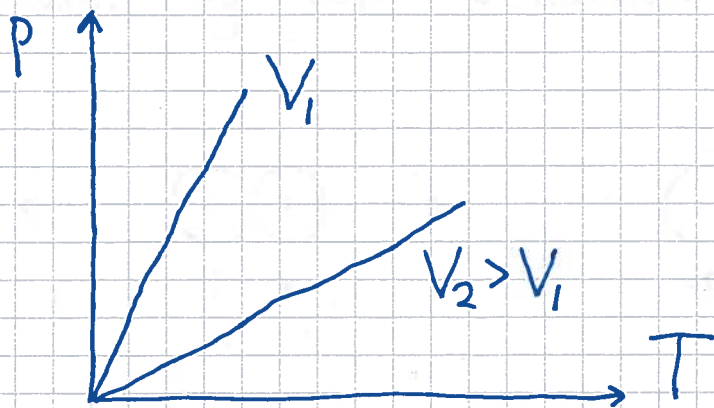
$$\Rightarrow pV = Nk_B T$$

Grafisk, gitt n , en variabel konstant:

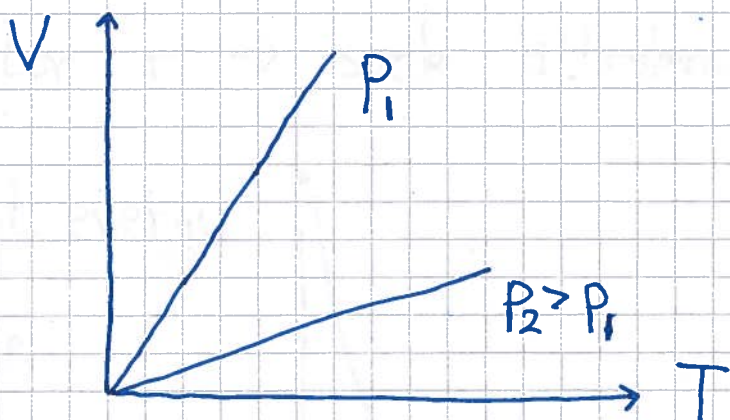
(105)



Isotermene
 $T = \text{konst.}$



Isokorer
 $V = \text{konst.}$



Isobarer
 $p = \text{konst.}$

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

van der Waals tilstandsligning:

(J. D. van der Waals, Nobelpris 1910)

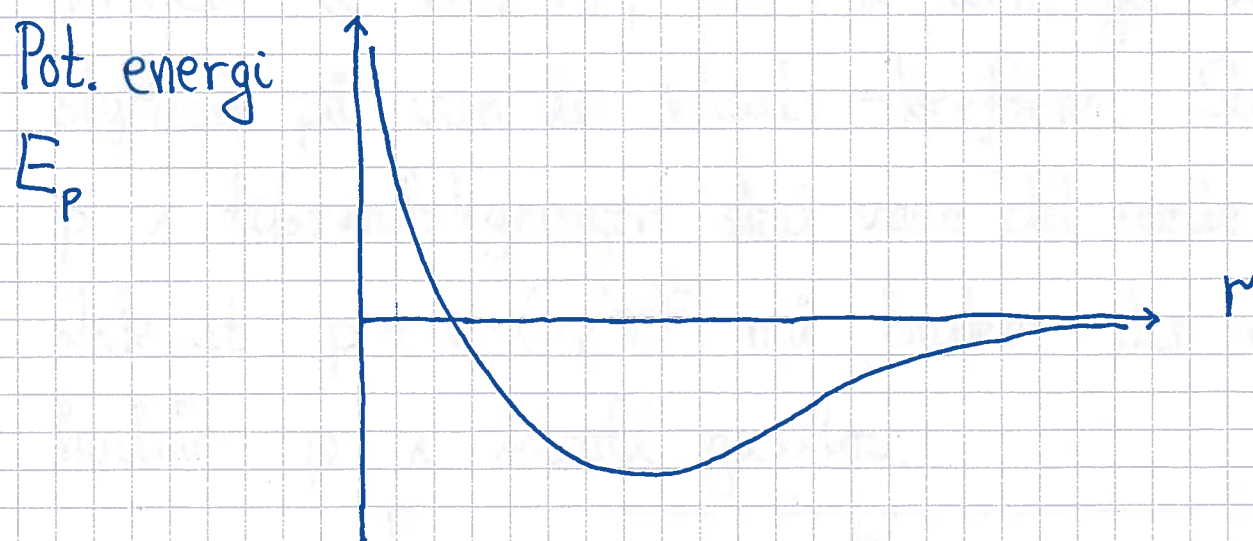
Ideell gass: Punktpartikler som ikke vekselvirker (dvs ingen innbyrdes krefter)

Reell gass: Molekyler som okkuperer et volum, og som vekselvirker



Liten $r \Rightarrow$ sterk frastøtning

Stor $r \Rightarrow$ svak tiltrekning ("van der Waals-krefter")



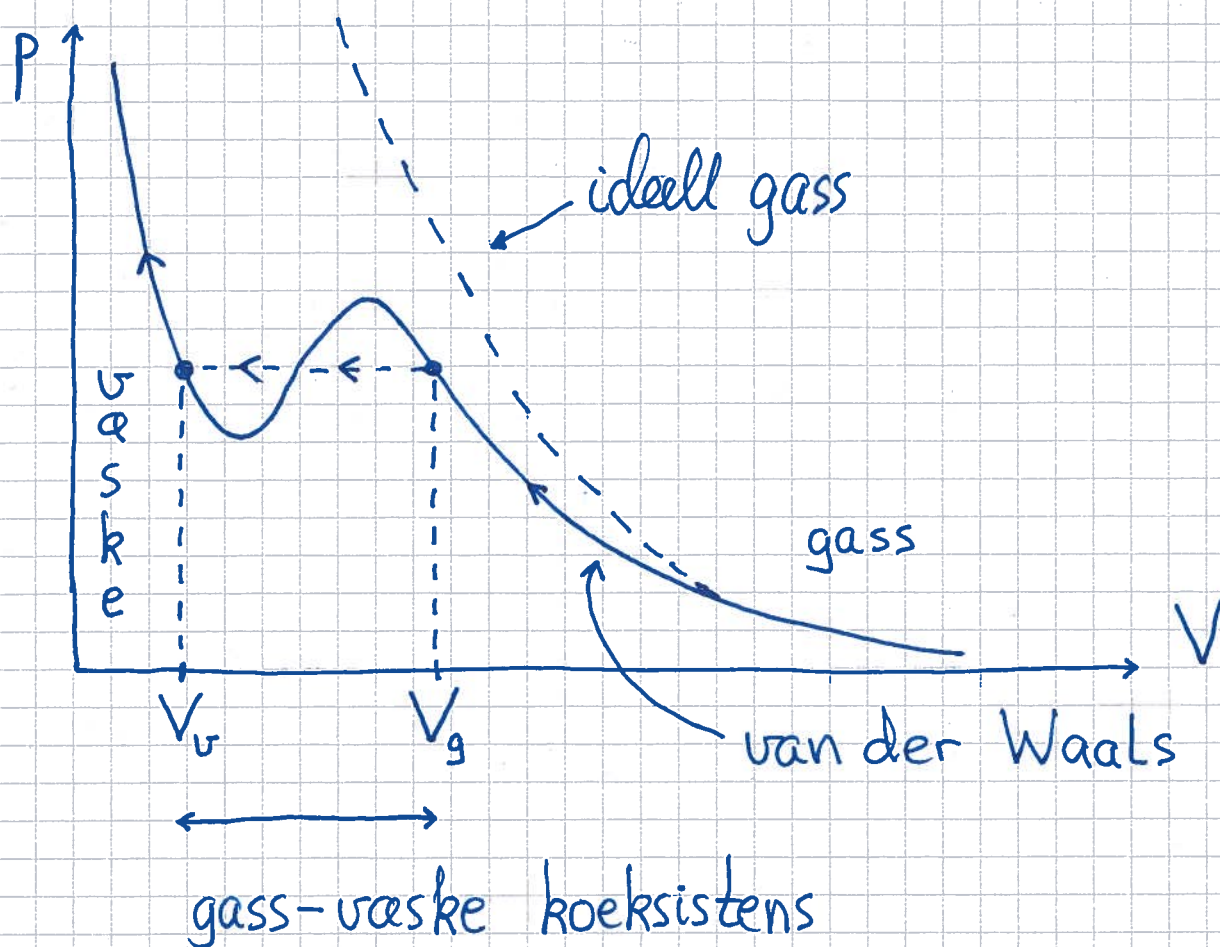
$$\vec{F} = -\nabla E_p(r)$$

vdW justerte ideell gasslov:

(107)

- Tilgjengelig volum i beholder med volum V er $V - n \cdot b$ dersom b er volumet som okkuperes av 1 mol molekyler
- Trykket mot beholderens vegger skyldes at molekylerne nær veggene kolliderer med veggene. Pga tiltrekkende krefter fra molekylerne like innenfor blir trykket mot veggene litt mindre enn for en ideell gass. Trykkreduksjonen er proporsjonal med molekyltettheten nærmest veggene og i sjiktet like innenfor, dvs på formen $a \cdot (n/V)^2$, der a avhenger av styrken på van der Waals -kreftene. Størrelsen p i tilstandsligningen skal være det reelle trykket, slik at $p + a \cdot (n/V)^2$ må brukes der vi hadde p i ideell gasslov.
- Konklusjon:
$$(p + a n^2 / V^2) \cdot (V - nb) = nRT$$
 med $[a] = \text{Pa} \cdot \text{m}^6 / \text{mol}^2$ og $[b] = \text{m}^3 / \text{mol}$

Eks: Isoterm, ideell gass vs van der Waals tilstandsligning



$V > V_g$: kun gass

$V_g > V > V_v$: gassen kondenserer til væske ;
blanding av gass og væske i
termodynamisk likevekt

$V < V_v$: kun væske

(Mer om faselikevekter og faseoverganger senere.)