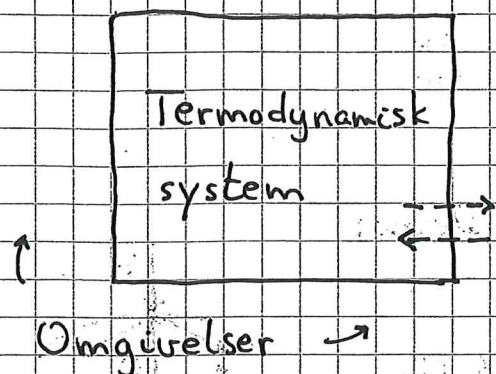


TERMISK FYSIKK

①

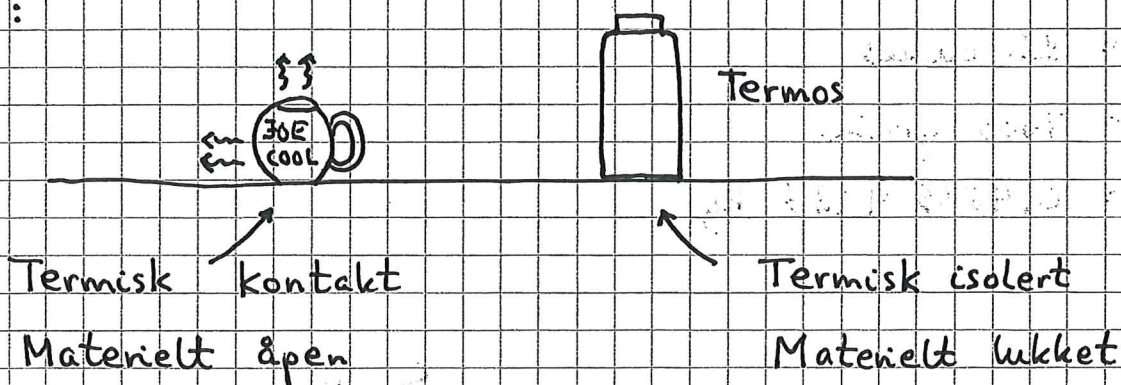
[OS2 1-4 (OS1 14) ; YF 17-20 (11,12) ; LHL 13-18 (LL7,8)]

System og omgivelser



Systemet kan utveksle energi
(og evt. masse) med omgivelsene.

Eks:

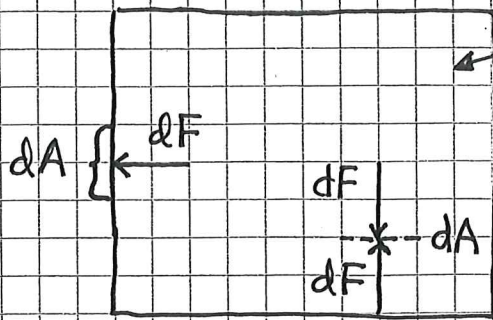


Sentrale termodyn. størrelser (variable; funksjoner)
er trykk og temperatur.

Eks:

Lufta i rommet; $p \approx 1 \text{ atm}$, $T \approx 22^\circ\text{C}$

Trykk [OS1 14.1; YF 11.4, 12.2, 12.3; LL 7.2, 8.1-8.4] (2)

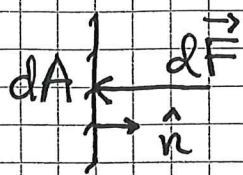


Fluid i termodyn. likevekt

Trykk $\stackrel{\text{def}}{=}$ Kraft pr flateenhet

$$p = dF/dA$$

p er skalar og isotrop (retningsuavhengig)



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

Enheter:

$$[p] = \text{N/m}^2 = \text{Pa} \quad (\text{pascal}) \quad \text{i SI-syst.}$$

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

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

$$1 \text{ psi} = \text{tyngden av et pund (ca 453.6 g) pr kvadrattomme} \\ (1 \text{ in} = 25.4 \text{ mm}) \approx 7 \text{ kPa} \quad (\Rightarrow 1 \text{ bar} \approx 14.5 \text{ psi})$$

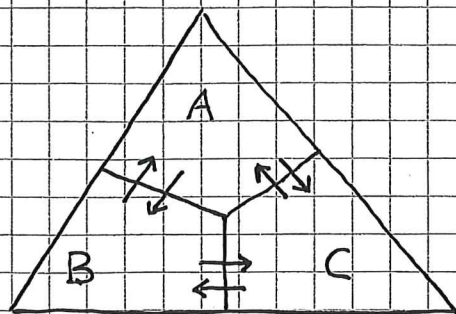
Måletrykk ("gauge pressure") = "overtrykk" = trykket relativt atmosfæretrykket.

Partialtrykk: Totalt trykk er sum av ulike molekylers partialtrykk.

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

Temperatur og termisk likevekt [OS2 1.1 ; YF 17.1 ; LHL 13.1] (3)

Anta at A, B, C kan utveksle energi (varme):



Hvis netto energistrøm mellom (f.eks.) A og B er null, er A og B i termisk likevekt, med lik temperatur.

$$T_A = T_B$$

Termodynamikkens 0. lov:

Hvis A og B er i termisk likevekt, og A og C _____ " _____,

er også B og C i termisk likevekt, og da er

$$T_A = T_B = T_C$$

T måles med termometer, basert på at en endring i T gir en endring i en annen fysisk størrelse, f.eks:

- væskevolum
- lengde på metallstang
- gasstrykk (når gassvolumet V holdes konstant)
- elektrisk motstand i metaller

osv.

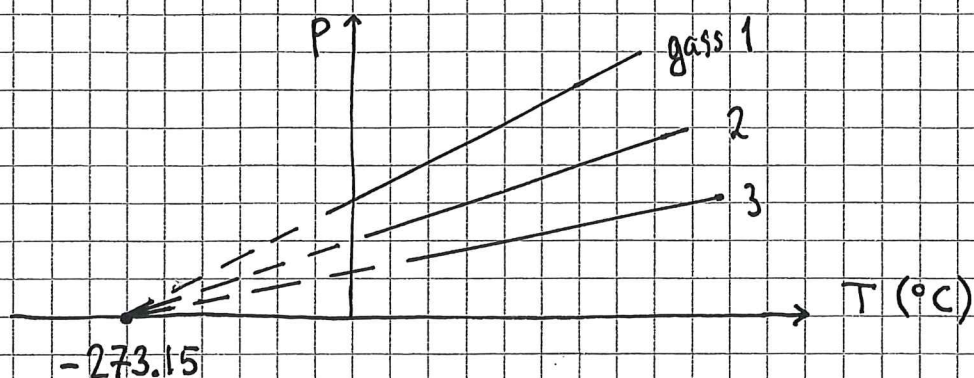
Enheter for temperatur:

(4)

Celsius-skala: Ved $p = 1 \text{ atm}$ fryser og koker H_2O ved hhv $T = 0^\circ\text{C}$ og $T = 100^\circ\text{C}$

Kelvin-skala og absolutt temperatur:

For ulike gasser med lav tetthet og konstant volum V er $p(T)$ lineær og ekstrapolerer til $p=0$ ved $T = -273.15^\circ\text{C}$



Naturlig å anta at T ikke kan bli mindre enn -273.15°C , det "absolutte nullpunkt", $T = 0 \text{ K}$ (kelvin).

Velger $\Delta T = 1 \text{ K}$ når $\Delta T = 1^\circ\text{C}$, dvs

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$

Fra 20.05.2019 defineres enheten K med utgangspunkt i den eksakte verdien

$$k_B = 1.380649 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

for Boltzmanns konstant.

Tilstandsligninger [OS2 2.1; YF 18.1; LHL 13.3-4] (5)

Et system i termisk likevekt er i en termodynamisk tilstand som kan beskrives med noen få

tilstandsvariable: p, T, V, N

N = antall partikler (mange!); et mål for stoffmengden

V er en ekstensiv variabel, prop. med stoffmengden:

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

p, T er intensive variable, uavh. av stoffmengden:

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

Tilstandsligning: Matematisk sammenheng mellom p, T, V, N ; for gitt stoffmengde N på formen

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

og dermed

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

(6)

For gasser med lav tetthet gir eksperimenter
ideell gass tilstandsligning (ideell gasslov)

$$pV = nRT$$

n = stoffmengde ; $[n] = \text{mol}$

Fra 20.05.19 : $1 \text{ mol} \equiv 6.02214076 \cdot 10^{23}$ partikler

ders $N_A \equiv 6.02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ = Avogadros konstant

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

Molar masse = massen av 1 mol av et stoff

For molekyl med N_j atomer med atomnummer Z_j og med
 A_j nukleoner (ders $A_j - Z_j$ nøytroner) :

$$m = \sum_j N_j A_j u = \text{masse pr molekyl}$$

med $u \approx 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ = atomær masseenhet

$$\Rightarrow M = N_A \cdot m = \left(\sum_j N_j A_j \right) \text{ g/mol}$$

$$\text{siden } N_A \cdot u = 1 \text{ g/mol}$$

$N = n \cdot N_A$ = antall molekyler i n mol

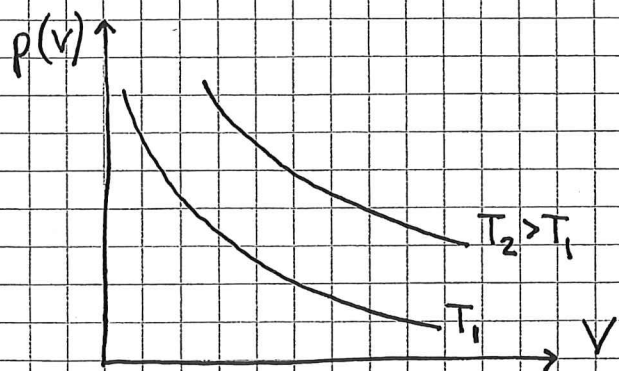
$$\Rightarrow n \cdot R = N \cdot k_B \quad \text{med} \quad k_B = R / N_A \equiv 1.380649 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$\Rightarrow$

$$pV = Nk_B T$$

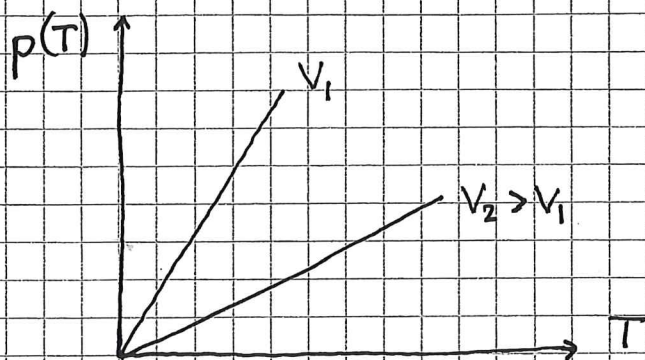
For gitt n , og med en variabel holdt konstant,
blir dette ulike funksjoner av kun en variabel:

⑦



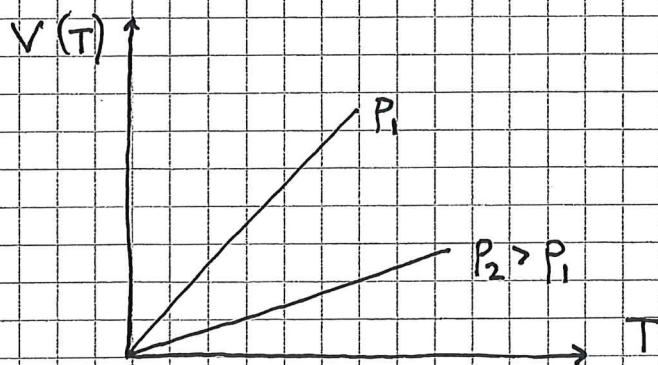
Isothermer

$T = \text{konst.}$



Isokorer

$V = \text{konst.}$



Isobarer

$p = \text{konst.}$

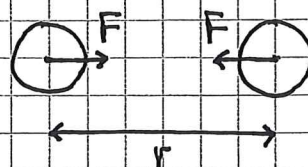
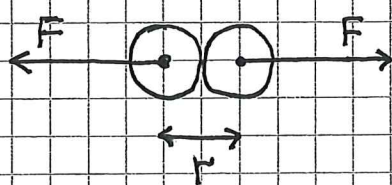
van der Waals tilstandsligning

(8)

J. D. van der Waals ; nobelpreis 1910

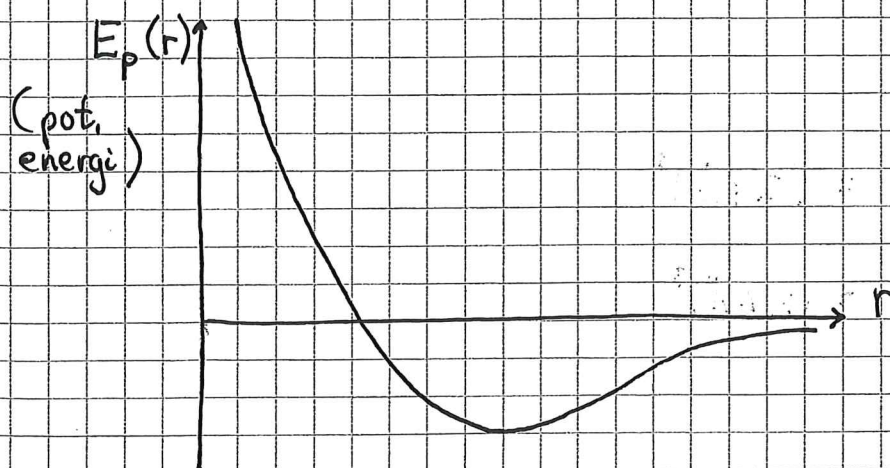
Ideell gasslov, $pV = nRT$, beskriver punktpartikler som ikke vekselvirker med hverandre ; dvs ingen innbyrdes krefter, og dermed ingen potensiell energi

Reelle gasser består av molekyler som okkuperer et volum, og som vekselvirker :



Liten $r \Rightarrow$ sterk frastøtning

"Stor" $r \Rightarrow$ svak tiltrekning mellom nøytrale atomer og molekyler; såkalte van der Waals - krefter



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

van der Waals justerte ideell gasslov :

(9)

- Tilgjengelig volum i en beholder med volum V er

$$V - n \cdot b \quad (\text{dvs: } p \rightarrow \infty \text{ når } V \rightarrow nb)$$

b = volum okkupert av 1 mol molekyler

- Trykket skyldes molekylenees kollisjoner mot beholderens vegger. Tiltrekkende krefter mellom molekylene gir et litt mindre trykk mot veggene enn med ideell gass :

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \cdot \frac{n^2}{V^2}$$

Korreksjonen er på formen $-a \cdot (n/V)^2$ fordi en økning i tettheten n/V gir flere molekyler nær veggene som hver for seg tiltrekkes av flere nabo-molekyler.

Dermed:

$$(p + a n^2 / V^2)(V - nb) = nRT$$

$$[a] = \text{Pa} \cdot \text{m}^6 / \text{mol}^2 \quad ; \quad [b] = \text{m}^3 / \text{mol}$$

Eks:

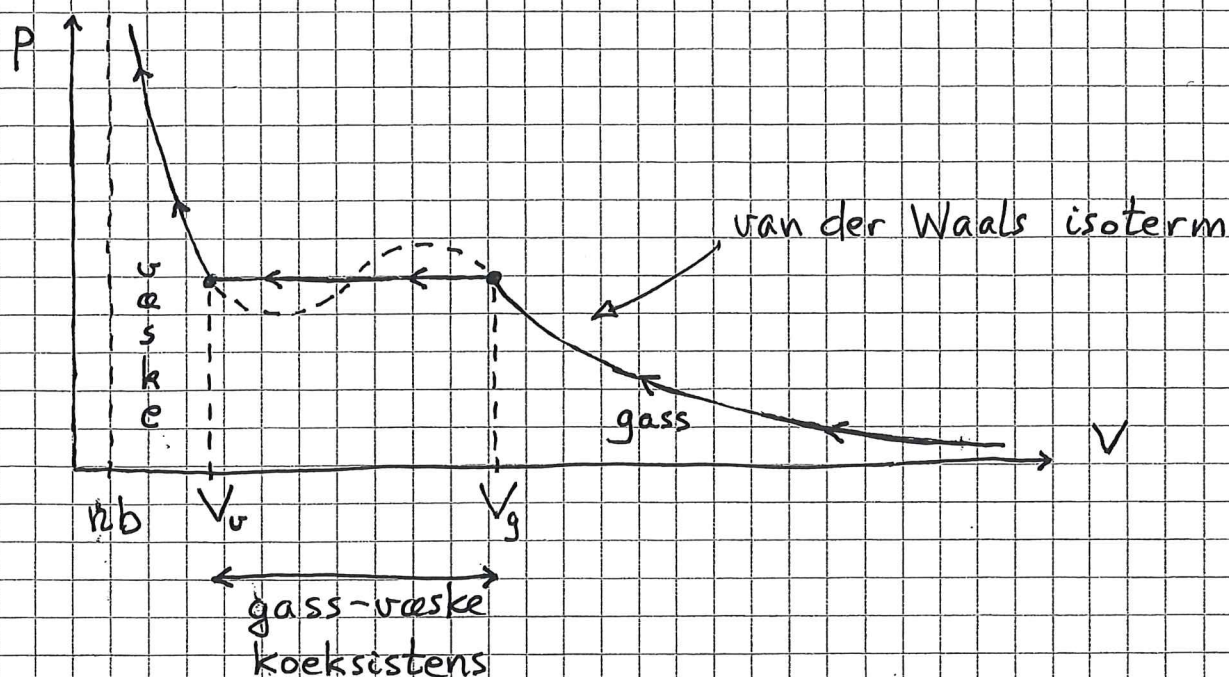
$$\text{He} : a = 0.00346 \quad ; \quad b = 2.4 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{H}_2\text{O} : a = 0.554 \quad ; \quad b = 3.0 \cdot 10^{-5}$$

H_2O er permanente elektriske dipoler ; $\text{H} \text{---} \overset{+}{\text{O}} \text{---} \text{H}^+$

$\Rightarrow$ mye sterkere tiltrekning mellom H_2O -molekyler enn mellom He-atomer

Beskriver (kvalitativt) faseovergangen mellom gass og væske: (10)



Anta at V reduseres, med T holdt konstant.

$V > V_g$: kun gass

$V_g > V > V_v$: gass kondenserer til væske; vi har her en blanding av gass og væske i termodyn. likevekt

$V < V_v$: kun væske

[Kommentar : van der Waals - kurven er stiplet mellom V_v og V_g .

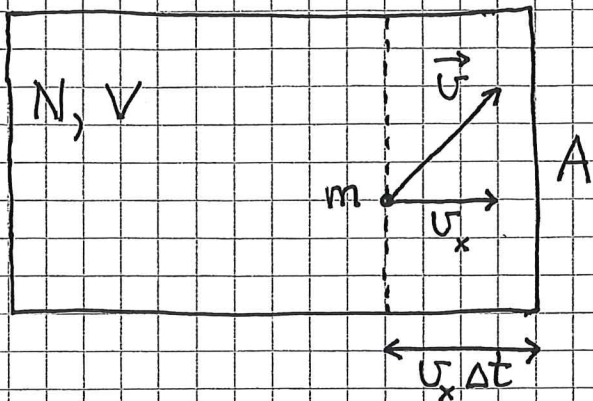
Denne er ufysisk, siden dp/dV ikke kan være positiv.

Frykket p er konstant under faseovergangen, inntil all gass har kondensert til væske.]

Kinetisk gasteori. Mikroskopisk tolkning av trykk og temperatur i gasser. [OS2 2.2; YF 18.3; LHL 14.1]

(11)

Vi antar en gass med lav tetthet, isotrope forhold (ingen foretrukne retninger) og elastiske molekylkollisjoner mot beholderens vegger.



$$p = \frac{F_x}{A} = \text{trykket i gassen}$$

N2: $F_x = \Delta P_x / \Delta t$, der ΔP_x = impuls overført fra molekylene til veggen på tiden Δt

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

Dermed:

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

Men vi må ta hensyn til at molekylene har en isotrop fordeling av hastigheter, slik at u_x^2 må erstattes av middelveiden $\langle u_x^2 \rangle$.

$$\text{Isotropi} \Rightarrow \langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle$$

Dermed er $\langle u^2 \rangle = \langle u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 \rangle = 3 \langle u_x^2 \rangle$, slik at

$$p = \frac{N}{V} \cdot m \langle u_x^2 \rangle = \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{3} m \langle u^2 \rangle = \frac{N}{V} \cdot \frac{2}{3} \langle K_{\text{trans}} \rangle,$$

$$\text{med } \langle K_{\text{trans}} \rangle = \frac{1}{2} m \langle u^2 \rangle = \text{middlere translasjonsenergi pr molekyl}$$

Sammenligning med $pV = Nk_B T$ gir

(12)

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

som viser at $k_B T$ ("termisk energi") er et direkte mål på gassmolekylenes midlere transl. energi: $\langle K_{\text{trans}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$.

En "typisk" molekylfart i en gass er gitt ved RMS-farten (Root Mean Square):

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

Eks: Vannmolekyler i badstueluft, 90°C

Løsn:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = (2 + 16) \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$T = 363 \text{ K}$$

$$\Rightarrow v_{\text{rms}} = 709 \text{ m/s}$$