

Eks 1: Anslå det nødvendige volum med sprit i et sprittermometer slik at 1 mm på søylen tilsvarer $0,1^\circ\text{C}$.

Løsning:

$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T}$; for etanol er $\alpha \approx 0,001 \text{ K}^{-1}$ i det relevante temp.området. Anta f.eks. sirkulært tverrsnitt på spritsøylen, med diameter minst 0,4 mm for å være godt synlig. En høydeendring $\Delta h = 1 \text{ cm}$ på søylen gir da en temp.endring $\Delta T = 1 \text{ K}$, og krever en volumendring $\Delta V = A \cdot \Delta h = \pi r^2 \cdot \Delta h = (\pi \cdot 0,2^2 \cdot 10) \text{ mm}^3 = 0,4\pi \text{ mm}^3$.

Volum med sprit (nederst på termometeret) må da være

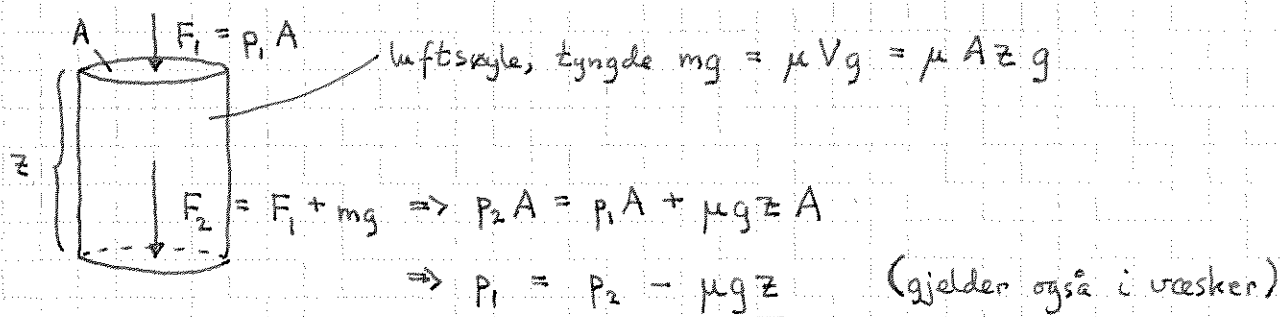
$$V = \Delta V / \alpha \Delta T = (0,4\pi / 0,001 \cdot 1) \text{ mm}^3 = 400\pi \text{ mm}^3 \approx 1,3 \text{ cm}^3 = \underline{1,3 \text{ mL}}$$

Med kvikksølv og samme skala trengs større volum, evt. tynnere søyle, ettersom $\alpha(\text{Hg}) = 0,00018 \text{ K}^{-1}$.

Eks 2: Hvordan artar lufttrykket ^(p) med høyden z over bakken?

Løsning:

Anta i første omgang små høyder slik at vi kan regne masse-tetthet μ og tyngdens akselerasjon g som konstanter.



Differensielt: $p_1 - p_2 = dp$ og $z = dz$

$$\Rightarrow \underline{\frac{dp}{dz} = -\mu g}$$

Herfra kan vi godt la μ og g variere med z , og vi kan f.eks. bruke ideell gass tilstandsligning for å knytte μ til p og T .

Eks 3: Anslå verdien av atmosfæretrykket ved z (9)
anta at luftas tetthet avtar lineært til null over 15 km
høyde, fra verdien 1.3 kg/m^3 ved bakken.

Løsning:

Atmosfæretrykket er vekten av luftsøylen pr flateenhet, og med antagelsen om lineær massetetthet kan vi bruke middelværdien

$$\langle \mu \rangle = \frac{1}{2} \cdot 1.3 \text{ kg/m}^3 = 0.65 \text{ kg/m}^3. \text{ Dermed:}$$

$$P_{\text{atm}} \approx \langle \mu \rangle g h = 0.65 \cdot 9.8 \cdot 15000 = 0.96 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \approx \underline{10^5 \text{ Pa}}$$

Her kan mye gjøres bedre: Med ideell gass antagelse er $g = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT}$.

Videre er $\mu = \langle m \rangle g$, med $\langle m \rangle$ = midlere molekylmasse i luft,
ca $29 \text{ g/mol} = 29 \cdot 10^{-3} \text{ kg} / 6.022 \cdot 10^{23} \text{ molekyler} \approx 4.8 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$.

Diff. ligningen fra Eks 2 blir da:

$$\frac{dp}{dz} = -\mu g = -\langle m \rangle g g = -\frac{\langle m \rangle g P}{kT}$$

ders

$$\frac{dp}{P} = -\frac{\langle m \rangle g}{kT} dz$$

Hvis vi antar g og T konstante, kan vi integrere denne. Med valget $z=0$ på bakken får vi

$$p(z) = p(0) \exp \left\{ -\frac{\langle m \rangle g z}{kT} \right\} \\ = p(0) \exp \left\{ -z/H \right\}$$

som med $T = 288 \text{ K}$ (15°C) gir $H = kT / \langle m \rangle g \approx 8.4 \text{ km}$.

I realiteten er verken g eller T uavh. av z . Vi kjenner $g(z)$ fra Newtons gravitasjonslov, så hvis vi har en modell, eller eksperimentelle data, for $T(z)$, kan integralet ovenfor,

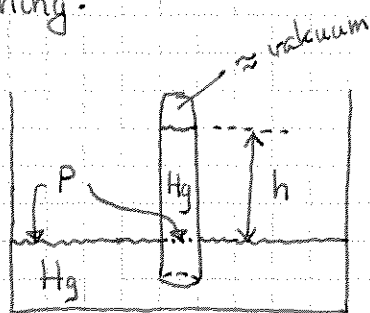
$$-\frac{\langle m \rangle}{k} \int_0^z \frac{g(z') dz'}{T(z')},$$

alltid bestemmes numerisk.

Eks 4: Hva er atmosfæretrykket i enheten mm Hg? Enn i mm H₂O?

(10)

Løsning:



$$p = \mu gh \Rightarrow h = p / \mu g$$

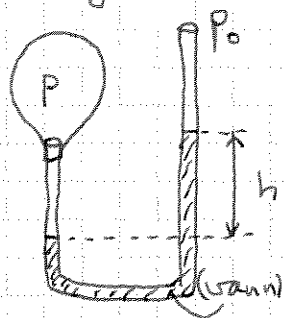
$$\text{Hg: } \mu \approx 13.6 \text{ g/cm}^3$$

$$\Rightarrow h_{\text{Hg}} (1 \text{ atm}) = \frac{1.013 \cdot 10^5}{13.6 \cdot 10^3 \cdot 9.81} \text{ m} \approx 76 \text{ cm} = \underline{760 \text{ mm}}$$

$$\text{Med vann: } \mu = 1 \text{ g/cm}^3 \Rightarrow h_{\text{H}_2\text{O}} (1 \text{ atm}) = 76 \text{ cm} \cdot 13.6 \approx \underline{10.3 \text{ m}}$$

Eks 5: Anslå (over-)trykket i en vanlig ballong eksperimentelt.

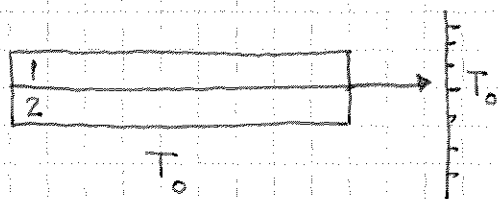
Løsning:



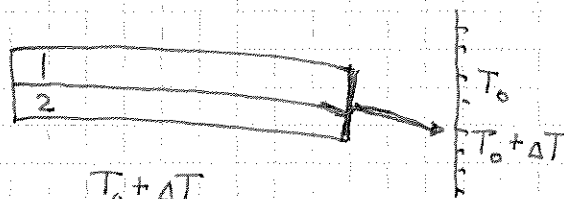
$$h \sim 20 \text{ cm} \Rightarrow p - p_0 \sim 1.0 \cdot 10^3 \cdot 9.8 \cdot 0.2 \text{ Pa} \sim 2000 \text{ Pa} \\ \sim \underline{0.02 \text{ atm}}$$

Observerer max $p - p_0$ med nesten tørt ballong. Velkjent: Må blåse hardest i starten når en ballong blåses opp.

Eks 6: Prinsipp for steketermometer: Bi-metall



$$\alpha_L^{(1)} > \alpha_L^{(2)}$$



$$T_0 + \Delta T \\ \Delta L^{(1)} > \Delta L^{(2)}$$

$\Rightarrow$ metallene må bøye seg

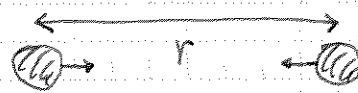
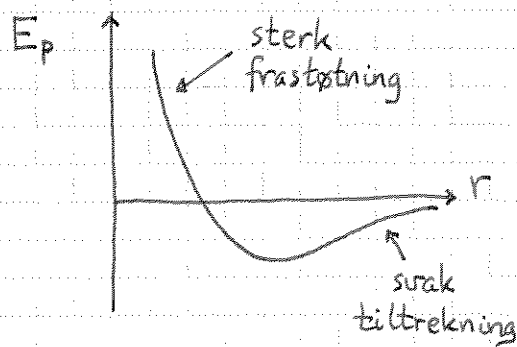
$\Rightarrow$ større utslag enn om vi mätte ΔL direkte

van der Waals tilstandsligning [PCH 8.5, LHL 13.4, YF 18.1] (11)

J.D. van der Waals (1837-1923), Nobelpris i fysikk 1910.

Ideell gass tilst.lign., $pV = NkT$, beskriver i utgangspunktet en gass med punktpartikler uten gjensidig vekselvirkning.

En reell gass består av molekyler som okkuperer et visst volum, og som vekselvirker med hverandre: kommer de for nær hverandre, frastøter de hverandre; kommer de "langt" unna hverandre, føler de en svak tiltrekning:



$$\vec{F} = -\nabla E_p(r) = -\hat{r} dE_p/dr$$

(såkalte van der Waals - krefter)

van der Waals foreslo å modifisere p og V i tilst.lign. for ideell gass i henhold til dette. Dermed:

$V \rightarrow V - Nb'$ = tilgjengelig volum for et gitt molekyl, hvis b' er av størrelsesorden volumet okkupert av ett molekyl

$$p \rightarrow p + a'g^2 :$$

Trykket i en reell gass, p , er mindre enn den størrelsen som representerer trykket i tilstandsligningen for en ideell gass, fordi molekylene som utøver trykk mot beholderveggen erfarer en (svak) netto tiltrekkende kraft fra resten av gassen. Totalt antall molekyler som trykker mot vegg er prop. med g , og disse tiltrekkes av et antall molekyler som også må være prop. med g . Derfor justering prop. med g^2 .

Dermed:
$$(p + a' N^2/V^2)(V - Nb') = NkT$$

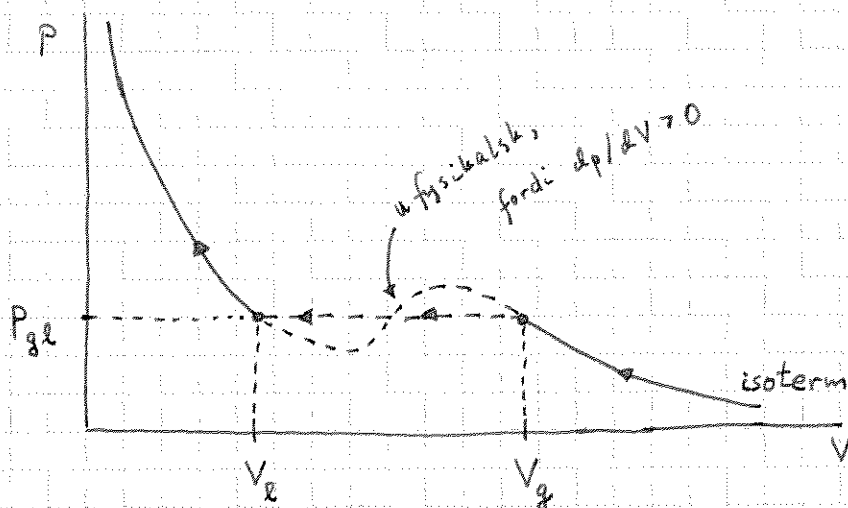
van der Waals tilst.lign. for gass med N partikler

Hvis vi har 1 mol gass:

$N = N_A$, $Nk = N_A k = R$, innfører $a = a' \cdot N_A^2$ og $b = N_A b'$

$\Rightarrow$
$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$
 vdW tilst.lign. for 1 mol gass (fluid)

Denne lign. beskriver overgang fra gass til væske når gassen komprimeres ved tilstrekkelig lave temperaturer:



Når volumet reduseres til $V < V_g$, begynner gassen å kondensere, uten at trykket øker ($p = p_{gl}$). Når $V = V_l$, er all gass kondensert til væskeform, og en ytterligere volumreduksjon fører til at trykket øker.

(Svært høyt trykk kan nå føre til at væsken størkner/fryser og går over i fast form, men vdW-ligningen kan ikke beskrive mer enn to faser.)

Mer om faseoverganger senere.

1.6 Partielle deriverte og differensialer

(13)

Vi har sett at målbare størrelser i termodynamikk kan være gitt som partielle deriverte (f.eks. $\alpha_p = p^{-1} (\partial p / \partial T)_V$).

Vi har generelt

$$f(x, y, z) = 0$$

dvs tilstandsligninger, der x, y, z er p, V, T etc.

Kan skrives som

$$z = z(x, y) \quad \text{evt.} \quad x = x(y, z) \quad \text{evt.} \quad y = y(x, z)$$

↑
funksjon

↑
uavh. variable

Vi ser at en gitt termodyn. størrelse kan opptre som funksjon i et tilfelle, og som variabel i det neste.

Totalt differensial: $dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$
(= endring i z som følge av endring i x og y)

Hvis z holdes konstant, er $dz = 0$. Divisjon med dx (anta $dx \neq 0$) gir

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x (dy/dx)_z$$

Men med $z = \text{konst.}$ er det ingen forskjell på dy/dx og $\partial y / \partial x$.

Dessuten er

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right]^{-1}$$

Multiplikasjon med $(\partial x / \partial z)_y$ gir da

$$0 = 1 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$$

dvs $\underbrace{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y}_{\text{"syklisk regel"}} = -1$

Eks: $x=p, y=V$ og $z=T$ gir $(\partial T / \partial V)_p (\partial V / \partial p)_T (\partial p / \partial T)_V = -1$,

dvs $(V \alpha_V)^{-1} (-V \beta_T) (p \alpha_p) = -1$, dvs $p \alpha_p \beta_T = \alpha_V$ (jf. s.7)

24.01.13

(14)

Det er ofte behov for å skifte variable i termodynamikken.

Eks: Hvis $z = z(x, y)$ og $y = y(x, s)$, hvordan kan da de partielle deriverte av den "nye" funksjonen $z(x, s)$, dvs $(\partial z / \partial x)_s$ og $(\partial z / \partial s)_x$, uttrykkes ved de "gamle", dvs $(\partial z / \partial x)_y$ etc. ?

Løsning:

Vi har både $dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$ (1.)

og $dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_s dx + \left(\frac{\partial z}{\partial s}\right)_x ds$ (2.)

og dessuten

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_s dx + \left(\frac{\partial y}{\partial s}\right)_x ds$$

Vi setter inn siste høyreside for dy i 1. ligning for dz :

$$\begin{aligned} dz &= \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_s dx + \left(\frac{\partial y}{\partial s}\right)_x ds \right] \\ &= \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_s \right] dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial s}\right)_x ds \end{aligned}$$

Denne kan vi sammenligne med 2. lign. for dz , ledd for ledd:

$$\underline{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_s = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_s} \quad ; \quad \underline{\left(\frac{\partial z}{\partial s}\right)_x = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial s}\right)_x}$$

Integrasjon av totalt differensial:

$\oint dz = 0$ og $\int_1^2 dz = z(x_2, y_2) - z(x_1, y_1)$ er uavhengig av veien fra 1 til 2

Da er z en tilstandsfunksjon, entydig gitt av "tilstanden" (x, y) .

Hvis $\oint dz \neq 0$, er dz ikke et totalt differensial. Skriver da gjerne $d'z$ for å markere at nå er z ikke en tilstandsfunksjon.

Da vil $\int_1^2 d'z$ være avhengig av veien ("prosessen") fra 1 til 2.

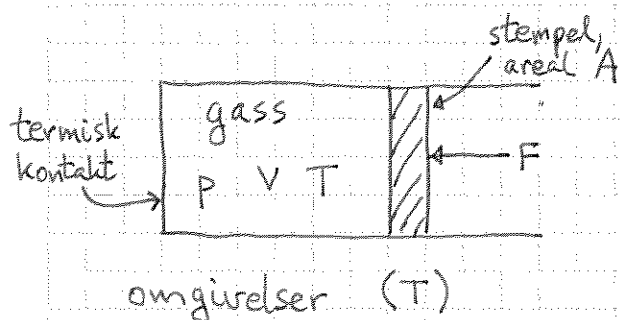
2. Termodynamikkens 1. lov [LHL 15,13 ; YF 19,20]

2.1 Reversible prosesser [LHL 13.3+7, YF 20.1]

Prosess = endring i tilstandsvariable ($p, V, T, \dots$)

Reversibel prosess = prosess som kan snus (reverseres)

Eks: Isoterm kompresjon (ert. ekspansjon)



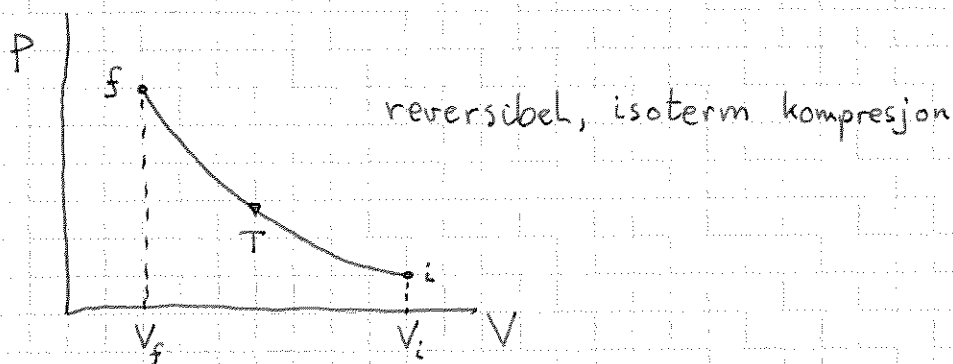
- starttilstand: volum V_i , trykk $p_i = F_i/A$, temp. T
- slutt — " —: — " — V_f , — " — $p_f = F_f/A$, — " — T
- underveis: $V_f < V < V_i$, $p_i < p < p_f$, T

Dvs: p, V og T er veldefinerte størrelser hele "veien", som betyr at system og omgivelser hele tiden er i termodynamisk likevekt

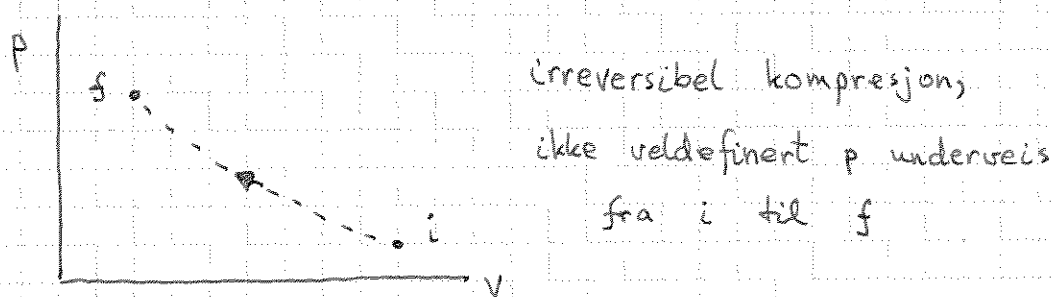
Proessen må da foregå tilstrekkelig langsomt, "krasistatisk", slik at dissipative effekter (turbulens, friksjon...) kan neglisjeres. Da kan prosessen stoppes og reverseres, og kjøres tilbake til starttilstanden (for både system og omgivelser.)

I praksis vil alle reelle prosesser være mer eller mindre irreversible. F.eks. vil rask kompresjon av gassen ovenfor medføre turbulens samt trykk- og temp. gradienter underveis, dvs ikke likevekt.

Når prosesser framstilles som kurver i et (likevekts-)diagram, er de (pr def) reversible:



For irreversible prosesser kan vi f.eks. bruke en stiplest kurve:



2.2 Arbeid [LHL 13.5, YF 19.2]

Arbeid = alle former for energiuutveksling mellom system og omgivelser, unntatt det som skyldes temperaturforskjeller

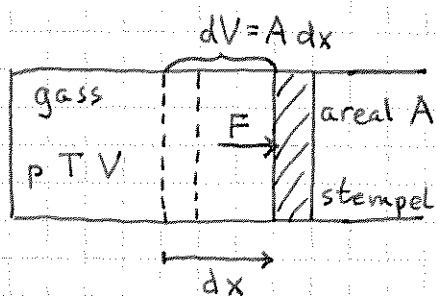
$dW = \vec{F} \cdot d\vec{l}$ = arbeid utført av kraft $\vec{F}$ på noe som forflytter seg veien $d\vec{l}$

Eks: $q\vec{E} \cdot d\vec{l}$ = arb. på ladd. q av el. felt $\vec{E}$

$-kx \cdot dx$ = arb. utført av ideell fjær (k = fjærkonst.)

$\tau \cdot d\phi$ = arb. utført av dreiemoment τ ved rotasjon $d\phi$

"Standardeksempel" i termodynamikken: mekanisk arbeid pga volumendring forårsaket av trykk ("pV-arbeid")

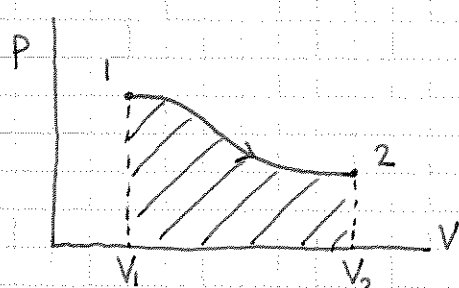


$$dW = F dx = pA \frac{dV}{A} = p dV = \text{arbeid utført, av gassen på omgivelsene}$$

Hvis $dV > 0$, er $dW > 0$ siden $p > 0$. Fortegn velges derfor slik at positivt arbeid når systemet gjør arbeid på omgivelsene.

Reversibel prosess (og dermed reversibelt arbeid) krever langsom volumendring (f.eks. $dx/dt \ll v_{\text{molekyl}} \sim v_{\text{lyd}}$), som i praksis nødvendiggjør ytre kraft som (nesten) balanserer $F = p \cdot A$

Med endelig volumendring, fra V_1 til V_2 :



$$W = \int_1^2 dW = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \text{reversibelt arbeid} = \text{areal under kurven } p(V)$$

Det er mange mulige veier/prosesser fra 1 til 2, og vi ser uten videre at W ikke kan være uavhengig av veien.

Altså kan W ikke være en tilstandsfunksjon (kan ikke skrive $W(p, V)$) og dW kan ikke være et totalt differensial.

Markerer dette med at $dW \rightarrow \delta W$ ($\oint \delta W \neq 0$)

Arbeid i ulike prosesser:

(18)

Isokor prosess: $dV=0 \Rightarrow W=0$

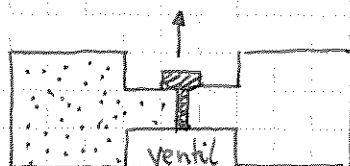
Isobar —" —: $p=\text{konst.} \Rightarrow W=p(V_2-V_1)$

Isoterm prosess med ideell gass:

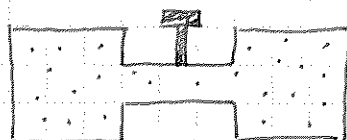
$$p(V)=NkT/V \Rightarrow W=NkT \int_{V_1}^{V_2} dV/V = NkT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

} Reversible prosesser

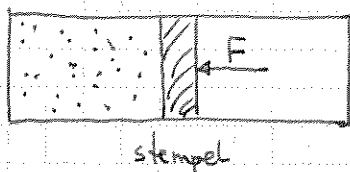
Fri utvidelse: $p > 0$ og $V_2 > V_1$, så $\int p dV > 0$,
men prosessen er irreversibel...



ventil
åpnes



$W=0$
(Gay-Lussacs forsøk)

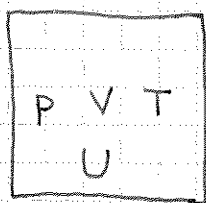


stempel
slippes



$W=0$; kinetisk energi for
stempel føres
tilbake til systemet

2.3 Indre energi [LHL 13.6, YF 19.4+6]



U = systemets energi = indre energi

[Vi inkluderer som regel ikke bidrag som hele
beholderens pot. energi (Mgh) i et tyngdefelt og
dens kinetiske energi ($\frac{1}{2}Mv^2$), derav indre energi]

Dermed:

$U = E_k + E_p$ = partiklenes kinetiske energi + partiklenes potensielle energi pga innbyrdes vekselvirkning

Hvis ideell gass: $E_p=0 \Rightarrow U$ ikke avh. av $V \Rightarrow U=U(T)$

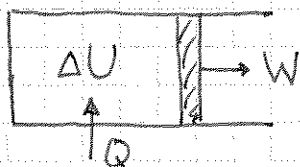
2.4 Varme og termodynamikkens 1. lov [LHL 15, YF 19.4]

(19)

1. lov: Varme er energitransport pga temperaturforskjeller

(Andre former for energitransport er arbeid)

Energibevarelse for et system gir da:



$$Q = \Delta U + W$$

↑ ↑ ↑
tilført varme endring i indre energi arbeid utført av systemet på omgivelsene

For små endringer:

$dQ = dU + dW$

$U = U(T, V)$ er tilstandsfunksjon og dU er totalt differensial

Q og W er ikke tilstandsfunksjoner men prosessvariable

$\Rightarrow dQ$ og dW er ikke totale differensialer

Dvs: U er entydig bestemt av tilstanden (T, V)

mens Q og W avhenger av veien / prosessen

fra start- til slutt-tilstand.

Hit

24.01.13