

Hovedtema :

I. Termodynamikk

[PCH 1-8 ; LHL 13, 15-17 ; YF 17, 19-20]

- teori for makroskopiske systemer (stort antall partikler)
- i (eller nær) termisk likevekt
- beskriver sammenheng mellom (relativt få) "termiske størrelser" som trykk p , temperatur T , (partikkel-) tetthet ρ (evt. volum V og antall partikler N ; $\rho = N/V$) osv.
- bygger på grunnleggende innsikt om varme, uttrykt i to lover:
 1. varme er en form for (overføring av) energi
 2. det er begrensninger for omsetting av varme til arbeid
- god, generell, gammel teori!
Einstein: "The only physical theory of universal content which will never be overthrown."

II. Kinetisk gasteori og Statistisk mekanikk

[PCH 9 ; LHL 14, 17 ; YF 18]

- teori basert på molekylenes bevegelse, samt eventuelle vekselvirkninger mellom molekylene (stat. mek.)
- gir grunnlag for mikroskopisk mekanisk forståelse av termodynamiske størrelser (p , T osv.) og ulike transportfenomener

III. Transportfenomener

(2)

[PCH 10; LHL 14,18; YF 17]

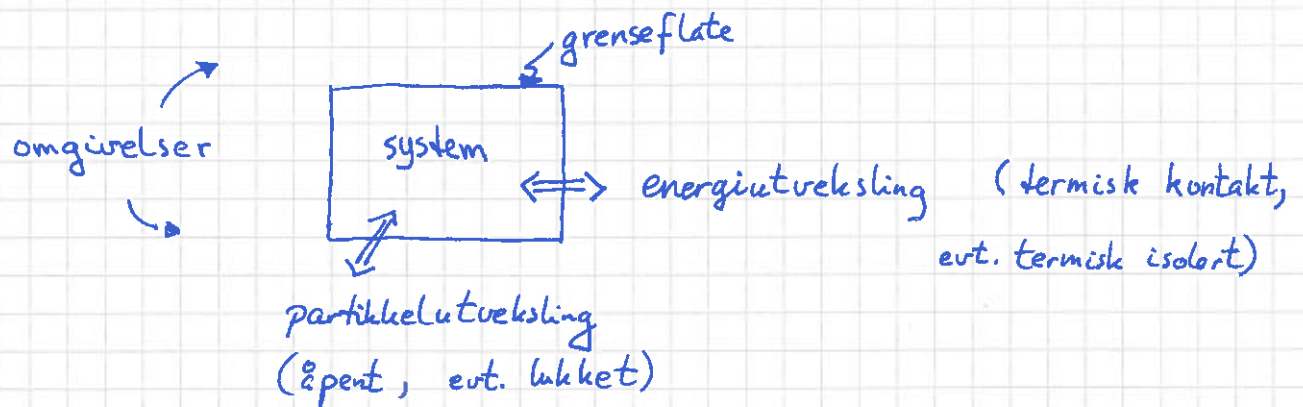
- energioverføring pga temperaturforskjeller ($\nabla T \neq 0$), i medier (via kollisjoner; varmeledning) men også i vakuum (via elektromagnetiske bølger; varmestråling)
- energioverføring pga strømming (konveksjon)
- partikkeltransport pga konsentrasjonsforskjeller ($\nabla \rho \neq 0$; diffusjon)

PCH

08.01.14

1. Grunnbegreper [LHL 13; YF 17,18]

1.1 System og omgivelser



Eks: Kaffekopp: termisk kontakt, åpen

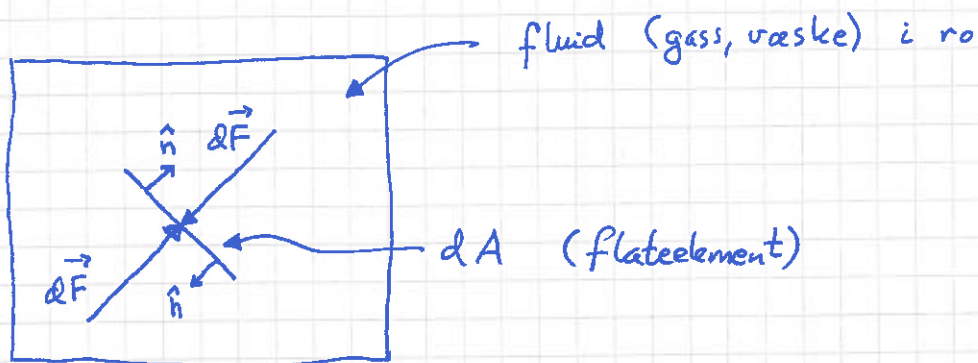
Termos m/lukk: —"— isolert, lukket

Vakuumpakket biff: —"— kontakt, —"—

Trykk

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

(3)



$d\vec{F} = -p d\vec{A} = -p \hat{n} dA$ = kraft på dA fra fluidet (på den ene siden av dA); netto kraft på dA er null

$p \stackrel{\text{def}}{=} dF/dA$ = kraft pr flateenhet = trykket i fluidet;

trykket er en skalar størrelse, og isotropt, dvs uavh. av dA 's orientering

[Kommentar: Har mer generelt $\vec{F} = \sigma \vec{A}$, der σ er den såkalte stresstensoren, generelt med både diagonale og ikke-diagonale elementer, sistnevnte ved f.eks. viskøse strømninger. Men i likevekt er σ diagonal, og prop. med enhetstensoren, dvs

$$\sigma = -p \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$

der p = det hydrostatiske trykket.]

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

Andre enheter:

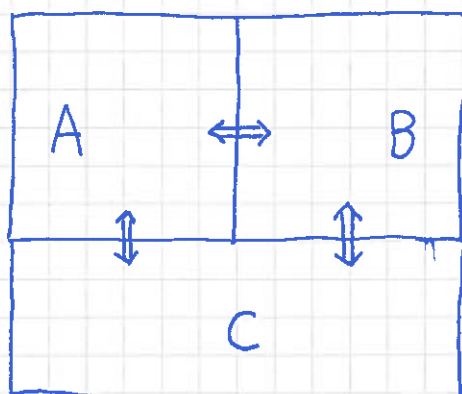
$$1 \text{ atm} \approx 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1.01325 \text{ bar}$$

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

$$1 \text{ psi} = 1 \text{ pund (0.454 kg)} \text{ pr kvadrattomme (25.4}^2 \text{ mm}^2)$$

1.2 Temperatur og termisk likevekt [LHL 13.1; YF 17.1]

(4)



$\longleftrightarrow$: termisk kontakt,
ders systemene kan
utveksle energi

- hvis det ikke er netto energistrøm mellom A og B, er A og B i termisk likevekt
- A og B har da like temperatur, $T_A = T_B$
- hvis A er i term. likevekt med B, og B er i term. likevekt med C, er også A i term. likevekt med C, og $T_A = T_B = T_C$ (termodynamikkens 0. lov)

Temp. T måles med termometer, via andre fysiske størrelser:

- væskevolum ($\text{økt } T \Rightarrow \text{økt volum; som regel!}$)
- gasstrykk ($\text{økt } T \Rightarrow \text{økt } p$)
- lengde av fast stoff ($\text{økt } T \Rightarrow \text{økt } L$)
- elektrisk motstand ($\text{økt } T \Rightarrow \text{økt } R \text{ i metall}$)

Kalibrering av T a la Celsius (m.fl.):

$T(\text{H}_2\text{O fryser ved } p = 1 \text{ atm}) = 0^\circ\text{C}$

$T(\text{H}_2\text{O koker } \text{---} \text{---} \text{---}) = 100^\circ\text{C}$

Måling av $p(T)$ for fortynnede gasser:

(5)



Dvs: Vi måler p prop. med T og $p = 0$ for T ekstrapolert til -273.15°C

Dvs: $p(T) = A \cdot T$, med absolutt temperatur T målt i K (kelvin), slik at $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15$

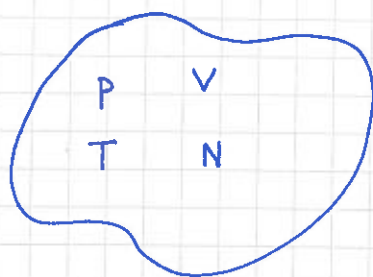
Referanse siden 1954:

Vannets trippelpunkt (p_t, T_t), dvs der is, vann og vandamp kan eksistere i termisk likevekt med hverandre, er (eksakt)

$$p_t = 611.73 \text{ Pa} \quad \text{og} \quad T_t = 273.16 \text{ K} = 0.01^\circ\text{C}$$

(Merk at p_t er partialtrykket som utøves av vannmolekylene i (f.eks) lufta.)

1.3 Tilstandsvariable og tilstandsligninger [LHL 13.3; YF 18.1] (6)



Makroskopisk system i termisk likevekt er i tilstand beskrevet ved tilstandsvariable p , T , V , ρ ($= N/V$) osv.

Ekstensiv variable er mengdeproporsjonale:



Intensiv variable er mengdeuavhengige:



Tilstandsligning: sammenheng mellom tilstandsvariable,

$$\text{generelt } f(p, V, T) = 0,$$

dersom 2 variable er nok for å

spesifisere tilstanden (for gitt stoffmengde)

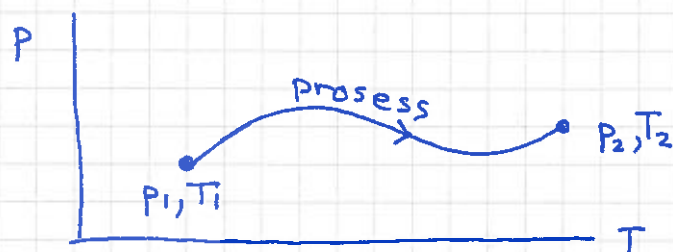
Med p og T som variable er $V = V(p, T)$

— p og V — $T = T(p, V)$

— V og T — $p = p(V, T)$

Tilst.ligninger kan (i enkelte tilfeller) beregnes fra en mikroskopisk modell, evt. fastlagges eksperimentelt.

Termodynamisk prosess : endring i tilstandsvariable



13.01.14

1.4 Ideell gass

[LHL 13.3; YF 18.1]

$$pV = nRT$$

Tilst.lign. for ideell gass; god tilnærming for fortynnede gasser

n = antall mol ; $1 \text{ mol} \approx 6.02 \cdot 10^{23}$ molekyler

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

n mol tilsvarer $N = n N_A$ molekyler,

$N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ = Avogadros tall

$$\Rightarrow pV = N \cdot \frac{R}{N_A} \cdot T = NkT$$

med $k = R/N_A \approx 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ = Boltzmanns konstant

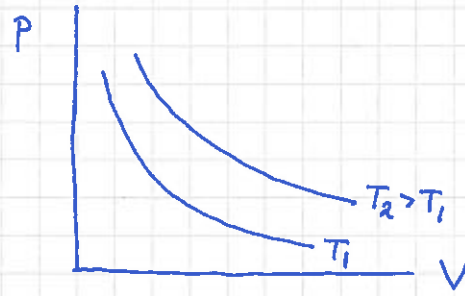
$$\Rightarrow p = \frac{N}{V} kT = g kT ; g = \frac{N}{V} = \text{partikkeltettheten}$$

$$\Rightarrow g = \frac{1}{kT} \cdot p = \beta p ; \beta = \frac{1}{kT}$$

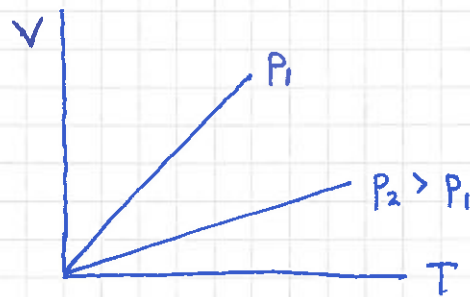
Senere skal vi utlede tilst.lign. for ideell gass med kinetisk gassteori.

(8)

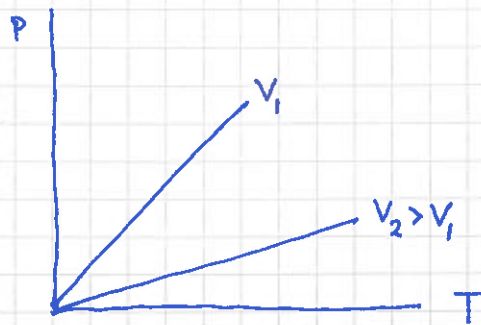
Isoterm : $T = \text{konstant} \Rightarrow p = \frac{\text{konst.}}{V}$ (ideell gas)



Isobar : $p = \text{konstant} \Rightarrow V = \text{konst.} \cdot T$



Isokor : $V = \text{konstant} \Rightarrow p = \text{konst.} \cdot T$



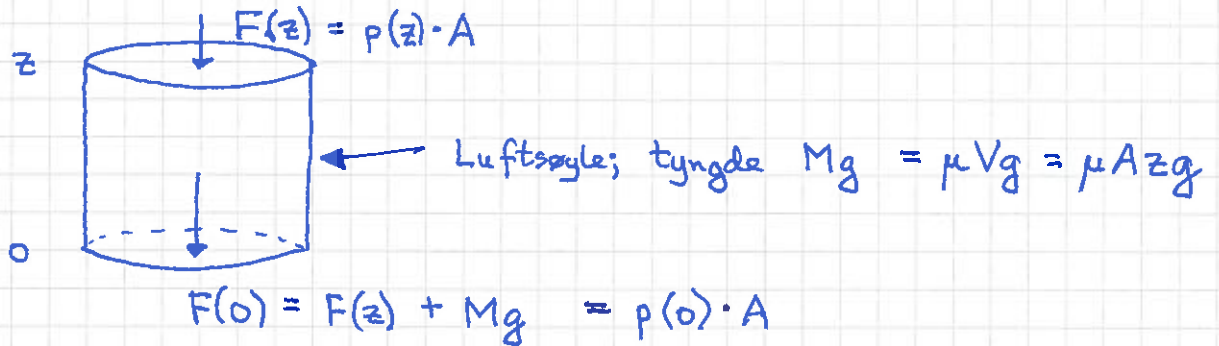
Eksempler

⑨

Eks 1: Hvordan varier lufttrykket med høyden over bakken?

Løsn:

Antar først små høyder $z \Rightarrow$ massetetthet μ og tyngdens akselerasjon g tilnærmet konstant



$$\Rightarrow p(z) A + \mu A z g = p(0) A$$

$$\Rightarrow \underline{p(z) = p(0) - \mu g z}$$

[Gjelder også i væsker, og gir f.eks. trykkøkning som funksjon av dybden ($z < 0$) under overflaten.]

På differensiell form: $\frac{dp}{dz} = -\mu g$ [Øving 1]

Anta ideell gass: $pV = nRT$

$$\Rightarrow \mu = nm/V = pm/RT; \quad m = \text{midlere molare masse}$$

$$\text{Dermed: } dp/p = -(mg/RT) dz$$

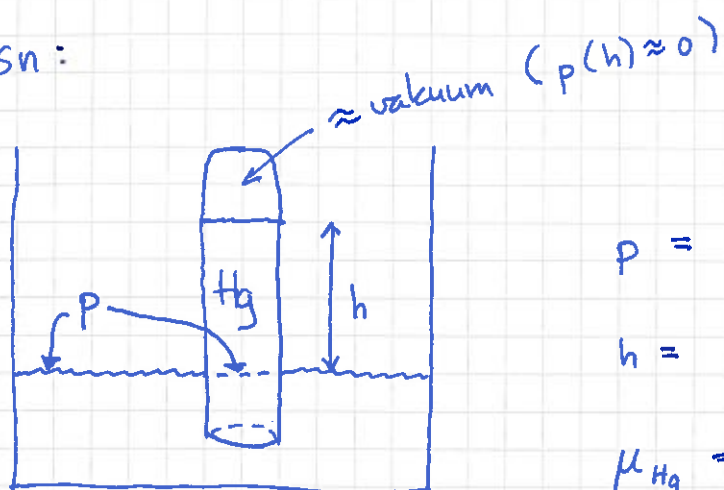
som med f.eks. kjent $p(0) = p_0$ gir

$$p(z) = p_0 \exp \left\{ - \int_0^z \frac{mg}{RT} dz \right\}$$

Løses analytisk eller numerisk, etter behov.

Eks 2: Hva er 1 atm i mmHg? Og i mmH₂O? (10)

Løsn:



$$p = \rho g h$$

$$h = p / \rho g$$

$$\rho_{\text{Hg}} = 13.6 \text{ g/cm}^3 = 13.6 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

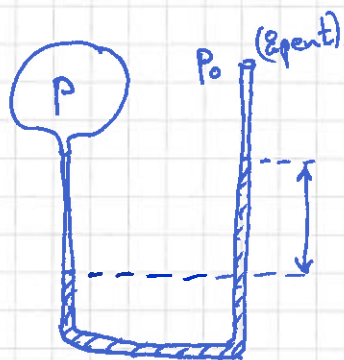
$$\Rightarrow h_{\text{Hg}} (1 \text{ atm}) = \frac{1.013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2}{13.6 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3 \cdot 9.81 \text{ m/s}^2} \approx 0.760 \text{ m} = \underline{760 \text{ mm}}$$

Med vann:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 10^3 \text{ kg/m}^3 \Rightarrow h_{\text{H}_2\text{O}} (1 \text{ atm}) = 0.76 \text{ m} \cdot 13.6 \approx \underline{10.3 \text{ m}}$$

[som da blir max høydeforskjell for pumping av vann med ei sugepumpe; $p_{\text{min}} = 0$]

Eks 3: Hva er trykket i en oppblåst ballong?



$$h \sim 25 \text{ cm} \Rightarrow p - p_0 \sim 10^3 \cdot 9.8 \cdot 0.25 \text{ Pa}$$

$$\sim 2500 \text{ Pa}$$

$$\sim 0.025 \text{ atm}$$

1.5 Målbare koeffisienter [LHL 13.2; YF 17.4]

(11)

Eks: Hva blir relativ volumendring, $\Delta V/V$, som følge av temp.ending ΔT , målt ved $p = \text{konst.}$?

Volumutvidelseskoeffisient

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

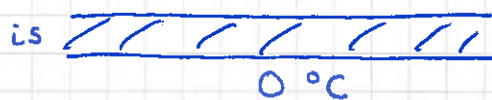
Eks1: $\alpha_V(\text{glass}) = 2.7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \ll \alpha_V(\text{etanol}) \approx 10^{-3} \text{ K}^{-1}$

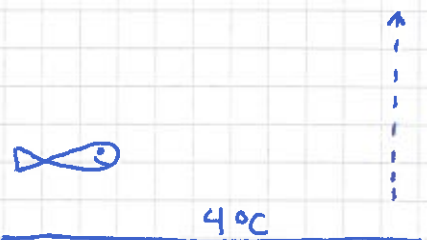
$\Rightarrow$ spritsøylen stiger i termometeret når det blir varmere

Eks 2: $\alpha_V(\text{H}_2\text{O}) < 0$ for $0^\circ\text{C} < T < 4^\circ\text{C}$

$\Rightarrow \rho_{\text{H}_2\text{O}}(4^\circ\text{C}) > \rho_{\text{H}_2\text{O}}(0^\circ\text{C})$
(0.999973 kg/L) (0.999841 kg/L)

$\Rightarrow$ innsjøer fryser ikke til bunns

is 
0°C


4°C

Mikroskopisk forklaring: Åpen (Romsig) krystallstruktur i is delvis intakt i vann opp til 4°C .

Lengdeutvidelseskoeffisient

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p ; \text{ kun relevant for faste stoffer}$$

For kloss med sidekanter L er $V = L^3$, dvs $L = V^{1/3}$

$$\Rightarrow \underline{\alpha_L} = V^{-1/3} \cdot \frac{1}{3} V^{1/3-1} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \underline{\frac{1}{3} \alpha_V}$$

Trykk-koeffisient

$$\alpha_p = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Isoterm kompressibilitet

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$[\Delta p > 0 \Rightarrow \Delta V < 0 \Rightarrow \kappa_T > 0]$$

Bulkmodulen

$$B = 1/\kappa_T$$

$$[B > 0]$$

alltid (?)

$$\text{Eks: } \kappa_T (\text{H}_2\text{O}) \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$$

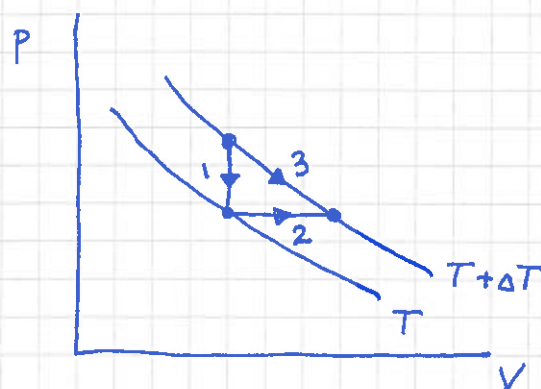
$\Rightarrow$ inkompressibel, med god tilnærming!

(gjelder de fleste væsker og faste stoffer)

Eks: Vis at $\alpha_p \cdot \beta_T / \alpha_V = p^{-1}$

(13)

Løsn:



langs 1: $-\Delta p = p \alpha_p \Delta T$ ($\Delta p < 0$)

langs 2: $\Delta V = V \alpha_V \Delta T$ ($\Delta V > 0$)

langs 3: $\Delta p = -\Delta V / V \beta_T$ (isoterm)

Fra 1 og 2: $-\frac{\Delta p}{\Delta V} = \frac{p \alpha_p}{V \alpha_V} \Rightarrow \frac{p \alpha_p}{V \alpha_V} = \frac{1}{V \beta_T}$

Fra 3: $-\frac{\Delta p}{\Delta V} = \frac{1}{V \beta_T} \Rightarrow \frac{\alpha_p \beta_T}{\alpha_V} = p^{-1}$

For ideell gass er:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{p} \right) = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}$$

$$\alpha_p = \frac{1}{p} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{V} \right) = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}$$

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{nRT}{p} \right) = \frac{nRT}{p^2 V} = \frac{1}{p}$$

$\Rightarrow \alpha_p \beta_T / \alpha_V = 1/p$ (som altså gjelder generelt)

Måling av disse koeffisientene for et gitt stoff fastlegger sammenhengen mellom tilstandsvariablene, dvs stoffets tilstandsligning.