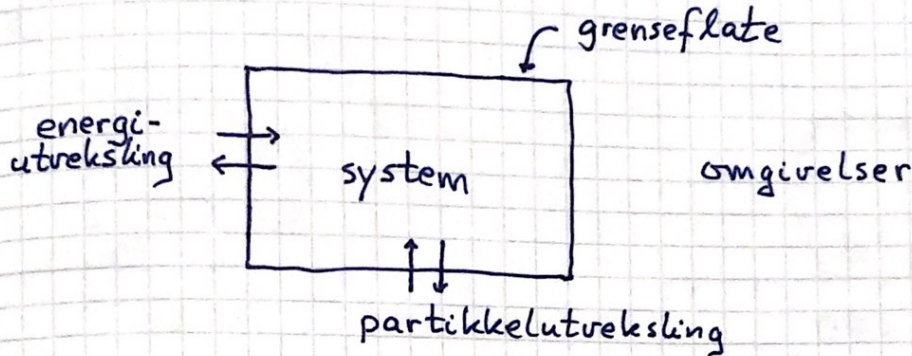


PCH

①

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

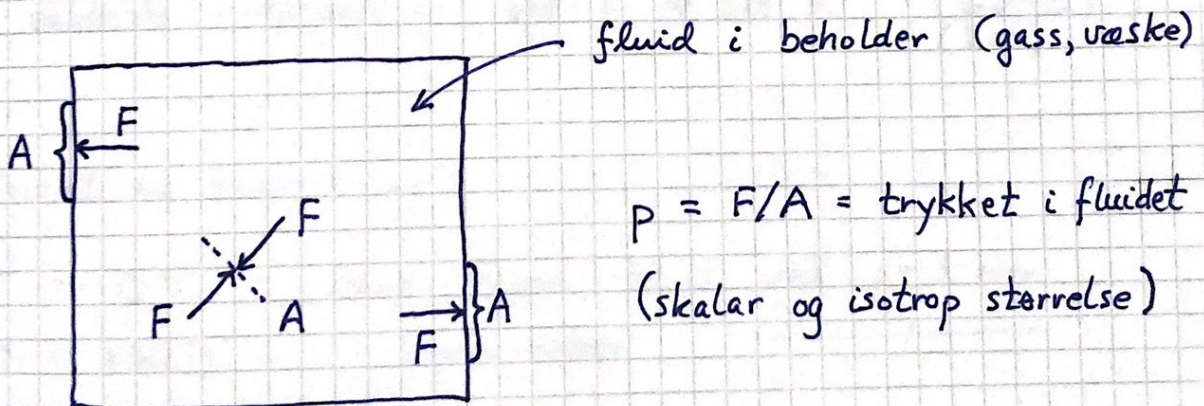
1.1 System og omgivelser



Ekse:

		Energiutveksling (varme, arbeid)	
		Kontakt	Isolert
Partikkel- utveksling	Åpen	Kaffekopp	—
	Lukket	En pose tørrgjær	Termos

Trykk [TFY4163 ; LL 7,8 ; YF 11,12]



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

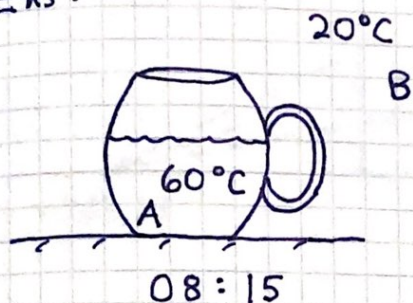
$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} ; 1 \text{ atm} \approx 1.01325 \text{ bar} \approx 1 \text{ bar}$$

$$1 \text{ psi} = \text{vekt av 1 pund (0.454 kg) pr kvadrattomme (1 in = 25.4 mm)}$$

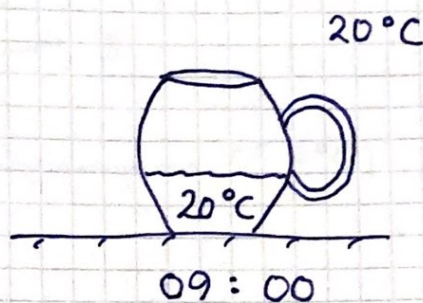
1.2 Temperatur. Termisk likevekt [LHL13.1; YF17.1] (2)

Termisk likevekt dersom ingen netto strøm av varmeenergi mellom to systemer i termisk kontakt.

Eks:



Ikke termisk likevekt
(mellom kaffe og omgivelsene)



Termisk likevekt
mellom A og B når
 $T_A = T_B$; lik temperatur

Måler T med termometer, via andre fysiske størrelser:

- væskevolum : økt $T \Rightarrow$ økt volum (nesten alltid)
- gasstrykk : økt $T \Rightarrow$ økt p
- lengde av fast stoff : økt $T \Rightarrow$ økt L
- elektrisk motstand : økt $T \Rightarrow$ økt R (metall)
(Lab)

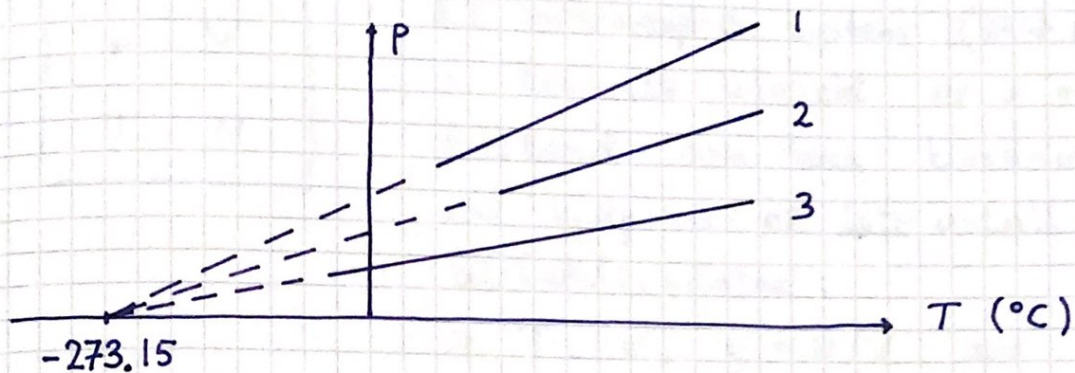
Enhet og kalibrering:

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

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

Trykk p vs temp. T for ulike gasser med lav tetthet :

③



Dvs: Lineære $p(T)$ som ekstrapolert til $p=0$
alle gir $T = -273.15^\circ\text{C}$

Absolutt temperatur og kelvinskala :

$T = 0\text{ K (kelvin)}$ tilsvarer -273.15°C

$\Delta T = 1\text{ K}$ —" — $\Delta T = 1^\circ\text{C}$

Dermed: Ved $p = 1\text{ atm}$ fryser vann ved 273.15 K
og koker ved 373.15 K

Referanse (definisjon) 1954 - 2019 :

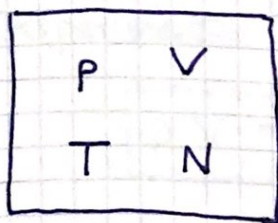
$1\text{ K} = \frac{1}{273.16}$ av temp. til vannets trippelpunkt,
der is, vann og vanndamp er i termisk likevekt
med hverandre. Dvs $T_t \stackrel{\text{def}}{=} 273.16\text{ K} = 0.01^\circ\text{C}$,
og $p_t = 611.657\text{ Pa}$.

Fra 20.05.2019: 1 K defineres med utgangspunkt
i eksakt tallverdi for Boltzmanns konstant,
 $k_B \equiv 1.380649 \cdot 10^{-23}\text{ J/K}$

1.3 Tilstandsvariable og -ligninger

[LHL 13.3; YF 18.1]

(4)



Et makroskopisk system ($N \gg 1$) i termisk likevekt er i en tilstand som kan beskrives ved hjelp av et lite antall tilstandsvariable:

$$P, T, V, g = N/V \text{ osv}$$

Mengdeproporsjonale variable kalles ekstensive:

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

Mengdeuavhengige variable kalles intensive:

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

Tilstandsligninger angir sammenheng mellom tilstandsvariable. For gitt stoffmengde (N) er som regel 2 av de 3 variable P , V og T nok for å spesifisere systemets tilstand. Dvs

$$V = V(P, T) \text{ ert } P = P(V, T) \text{ ert } T = T(P, V)$$

$$\text{Generelt: } f(P, V, T) = 0$$

Systemet gjennomgår en termodynamisk prosess når tilstandsvariablene endres:



1.4 Ideell gass

[LHL 13.3 ; YF 18.1]

⑤

Eksperimenter med gasser med lav tetthet oppfyller

$$\boxed{pV = nRT}$$

Tilst.lign. for ideell gass

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

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

$n \text{ mol} \hat{=} N = n \cdot N_A$ molekyler

$N_A \equiv 6.022 140 76 \text{ mol}^{-1}$ = Avogadros konstant

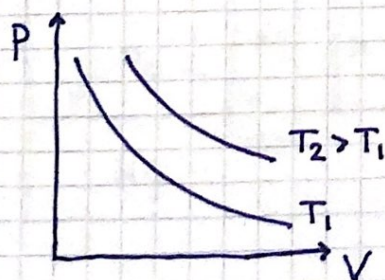
$$\Rightarrow pV = \frac{N}{N_A} RT = N k_B T$$

$$k_B = R / N_A \approx 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad (\text{se s. 3})$$

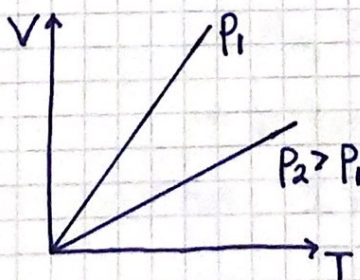
Evt: $p = \frac{N}{V} k_B T = g k_B T$; $g = \frac{N}{V}$ = partikkeltetthet (m^{-3})

Evt: $g = p / k_B T = \beta \cdot p$; $\beta = 1 / k_B T$

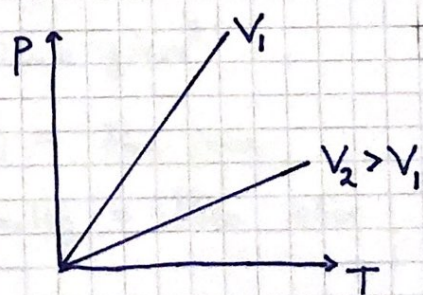
Kurver med en variabel holdt konstant :



Isotermes,
 $T = \text{konst.}$



Isobarer,
 $p = \text{konst.}$

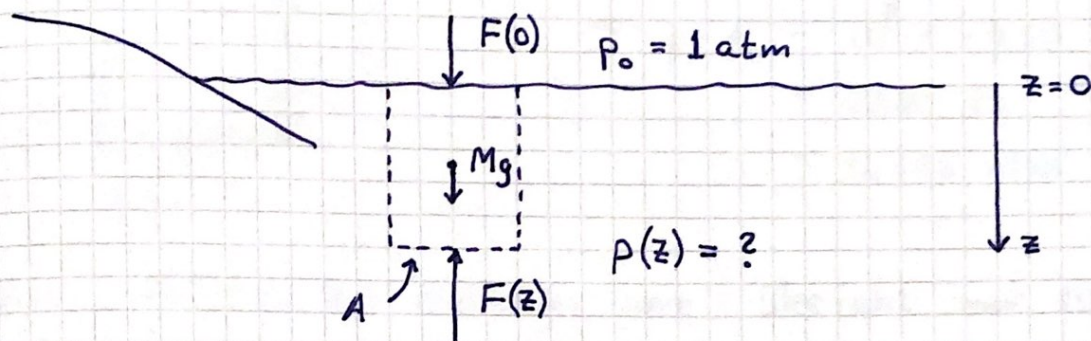


Isokorer,
 $V = \text{konst.}$

Eksempler, fluider i tyngdefeltet:
(delvis kjent fra TFY4163)

⑥

Eks 1: Trykkøkning i vann



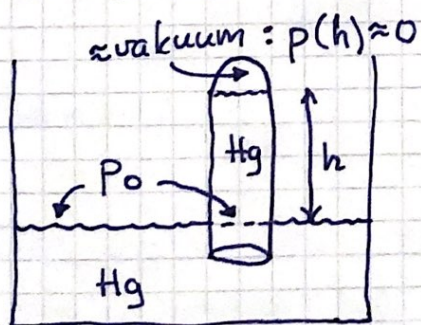
$$\text{Newtons 1. lov} \Rightarrow F(0) + Mg = F(z)$$
$$p_0 A + \mu A z g = p(z) A$$

$$\Rightarrow \underline{p(z) = p_0 + \mu g z}$$

$$\mu = 1000 \text{ kg/m}^3, \quad g \approx 10 \text{ m/s}^2, \quad p_0 = 10^5 \text{ Pa}$$

$\Rightarrow p$ øker med 1 atm for hver 10. meters dybde

Kirikkølrbarometer:



$$p_0 = \mu_{\text{Hg}} \cdot g \cdot h$$

$$\mu_{\text{Hg}} = 13.6 \text{ g/cm}^3$$

$$\Rightarrow h(1 \text{ atm}) = 760 \text{ mm}$$

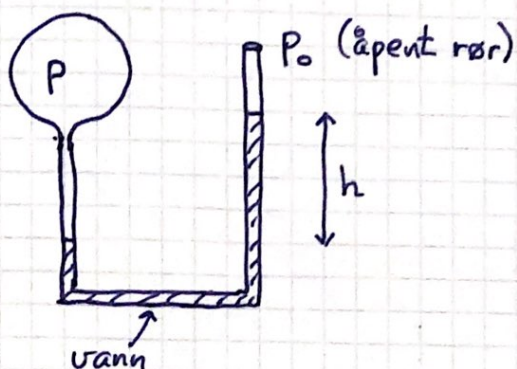
$$\text{dvs: } 1 \text{ mm Hg} = 1/760 \text{ atm}$$

Med vann: $h(1 \text{ atm}) \approx 10 \text{ m}$

(= max høydeforskjell for pumping av vann med sugepumpe)

Eks 2: Oppblåst ballong

⑦



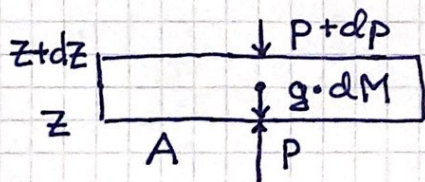
Typisk er $h \sim 25 \text{ cm}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow p - p_0 &\sim 10^3 \cdot 10 \cdot 0.25 \text{ Pa} \\ &= 2500 \text{ Pa} \\ &\approx 0.025 \text{ atm} \end{aligned}$$

Spm: Hvordan kan ballongen være i likevekt med større trykk inni enn utenfor?

Eks 3: Trykkvariasjon oppover i atmosfæren

Ser på tynt (infinitesimalt) volumelement:



$$\begin{aligned} \text{N1} \Rightarrow (p+dp)A + g\mu A dz &= p \cdot A \\ \Rightarrow dp &= -\mu g dz \end{aligned}$$

Antar ideell gass, $pV = nRT$, slik at

$$\mu = \frac{n \cdot m}{V} = \frac{p \cdot m}{RT}; \quad m = \text{midlere molare masse}$$

Dermed:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{mg}{RT} dz$$

Integrasjon fra bakkenivå $z=0$, med $p(0) = p_0 = 1 \text{ atm}$ (her på jorda) til høyde z gir

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

Øving 1

Med konst. $T = 260 \text{ K}$ og $m = 29 \text{ g/mol}$ (luft):

$$p(z) = p_0 \exp(-z/H); \quad H = RT/mg \approx 7.6 \text{ km}$$

1.5 Termodynamiske koeffisienter [LHL 13.2; YF 17.4] ⑧

Tilstandsligninger er i utgangspunktet basert på eksperimentelle sammenhenger mellom tilstandsvariable.

Volumutvidelseskoeffisient:

Relativ volumendring $\Delta V/V$ pr grad temperaturøkning ΔT , målt ved konstant trykk p :

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

Eks 1: Etanol $\alpha_V \approx 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$
Glass $\alpha_V \approx 2.8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

$\Rightarrow$ Spritsøylen stiger i termometeret når T øker

Eks 2: $\alpha_V < 0$ for vann mellom 0°C og 4°C

$$\mu = 0.999973 \text{ kg/L ved } 4^\circ\text{C}$$

$$\mu = 0.999841 \text{ kg/L ved } 0^\circ\text{C}$$

Skylles en åpen krystallstruktur i is, som delvis "overlever" i vann opp til 4°C .

Hindrer bunnfrosne innsjøer om vinteren:



⑨

Lengdeutvidelseskoeffisient:

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

For kube: $V = L^3$, $L = V^{1/3}$

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

(som også gjelder for andre geometrier)

Trykk-koeffisient:

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

Isoterm kompressibilitet:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad [\Delta p > 0 \Rightarrow \Delta V < 0 \Rightarrow \kappa_T > 0]$$

Bulkmodul: $B = \kappa_T^{-1}$

Væsker og faste stoffer har mye mindre κ_T enn gasser; de er tilnærmet inkompressible.

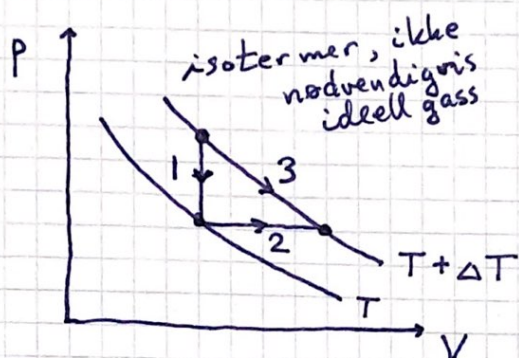
Vann: $\kappa_T \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$

Ideell gass:

$$V(p, T) = nRT/p \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{nRT}{p^2} = -\frac{V}{p}$$

$$\Rightarrow \kappa_T = 1/p = 1 \text{ atm}^{-1} \quad \text{ved } p = 1 \text{ atm}$$

(10)

Sammenheng mellom α_V , α_P og β_T :

$$\begin{array}{l}
 1 \text{ (isokor): } -\Delta p = p \alpha_P \Delta T \\
 \quad (\Delta p < 0, \Delta T > 0) \\
 2 \text{ (isobar): } \Delta V = V \alpha_V \Delta T \\
 3 \text{ (isoterm): } \Delta p = -\frac{\Delta V}{V \beta_T}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ 3 \end{array}} \right\}
 \begin{array}{l}
 -\frac{\Delta p}{\Delta V} = \frac{p \alpha_P}{V \alpha_V} \\
 -\frac{\Delta p}{\Delta V} = \frac{1}{V \beta_T}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ 3 \end{array}} \right\}
 \begin{array}{l}
 \frac{p \alpha_P}{\alpha_V} = \frac{1}{\beta_T} \\
 \downarrow \\
 \frac{\alpha_P \beta_T}{\alpha_V} = \frac{1}{p}
 \end{array}$$

Gjelder generelt, og dermed for ideell gass:

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

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

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

$$\Rightarrow \frac{\alpha_P \beta_T}{\alpha_V} = \frac{1}{p} \quad ; \quad \text{OK}$$

1.6 Den sykliske regel

$$f(x, y, z) = 0 \Rightarrow x = x(y, z), \quad y = y(x, z), \quad z = z(x, y)$$

$$\text{Da er: } \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

$$\text{Eks: } x, y, z = p, V, T \Rightarrow \alpha_V / p \beta_T \alpha_P = 1$$