

# Termodynamik, 2.5 up Förel (1)

1

## Vad är temperatur?

- = det man mäter med en termometer eller
- = ett mått på hur lätt ett föremål avger energi till sin omgivning.  
Om två system är i termisk kontakt, kommer det system som har högre temperatur att avge energi till det med lägre temperatur.

Termisk kontakt: betyder att energi kan överföras. Kan ske genom

- strålning eller
- direkt mekaniskt kontakt.

## Termisk jämvikt:

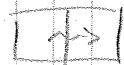
Räder då ingen energi överförs mellan två system.

Enl. def. har då systemen samma temperatur

$$T_1 = T_2$$

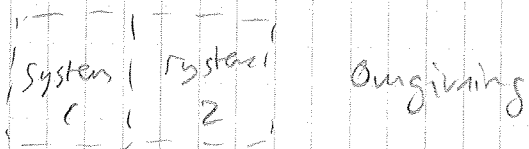
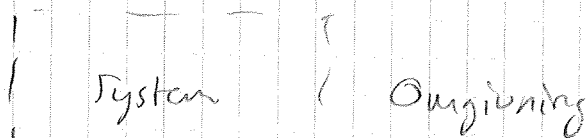
## Relaxationstid:

Den tid det tar att uppnå jämvikt.



(1-2)

Ett termodynamiskt system är den del av världen vi väljer att studera.



### Jämvikt

Ett system som inte är isolerat från omgivningen kommer i allmänhet att genomgå förändringar tills dess att jämvikt inställer sig.

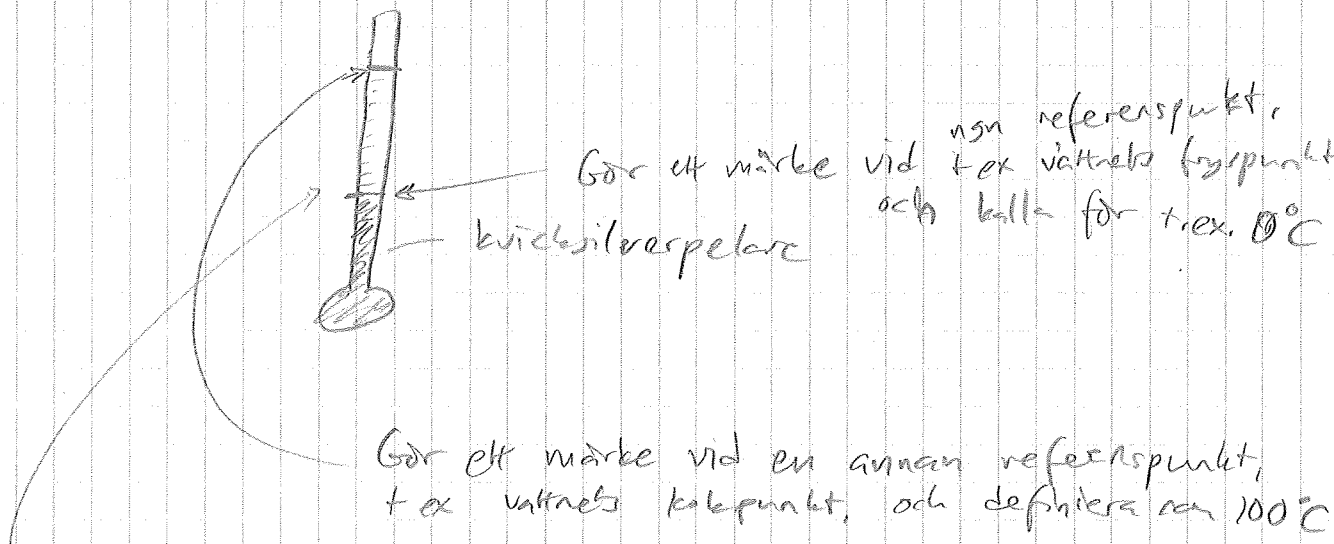
[Och eftersom inget system kan vara perfekt isolerat - kommer alltid jämvikt till slut att inställa sig]

- Termisk jämvikt:  $T_1 = T_2$   
ingen energi utbyts
- Mechanisk jämvikt: ingen rörelse utbyts.  $P_1 = P_2$   
[ex rörlig vägg; ballong]
- Diffusiv jämvikt: lika partiklar utbyts  
(porös vägg eller ingen vägg)

# Temperaturmätning

Det visar sig experimentellt att de flesta vätskor ökar sin volym med ökande temperatur.

[Undantag: Vatten under 4°C]



Antag att volymen varierar linjärt  $V \propto T$  om trycket är konstant. eller definiera!

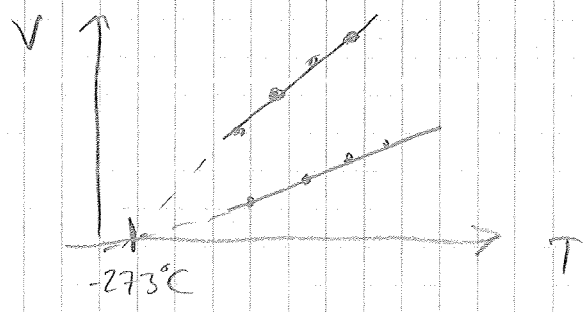
Dela upp i 100 lika intervall. ( & fortsätt uppåt & nedåt )

## Absoluta nollpunkten:

Experimentellt faktum: Mät volymen hos en gas vid konstant tryck

[eller trycket vid konstant volym]

Om kurvan extrapoleras går volymen  $\rightarrow 0$  vid  $-273^\circ\text{C}$



Gäller alla gaser i gränsen  $p \rightarrow 0$

Definiera Kelvinskalan:  $T = 0\text{K}$  vid denna punkt

och låt intervallen vara lika som i Celsiuskalan dvs fryspunkten =  $273,15\text{K}$  och rumstemperatur  $T \approx 300\text{K}$

1-4

Vi skall alltid använda Kelvin.

Diskutera: Problem 1-6

Ideal gas

Betrakta en gas med  $(N, T, P, V)$

Experimentellt faktum: gaser vid låga densiteter lyder approx. under allmänna gaslagen

$$PV = nRT \quad [\text{Kemistens version.}]$$

[Här måste T vara i Kelvin!]

$n$  substansmängd - antal mol

$R$  allmänna gaskonstanten.

(Minns från gymnasiekemi)

Beräkna antal molekyler  $N = N_A n$

$N_A$  avogadros tal =  $6,02 \cdot 10^{23}$  molekyler/mol

då för vi

$$\boxed{PV = NkT}$$

(fysikerns version)

dar  $k = \frac{R}{N_A} = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

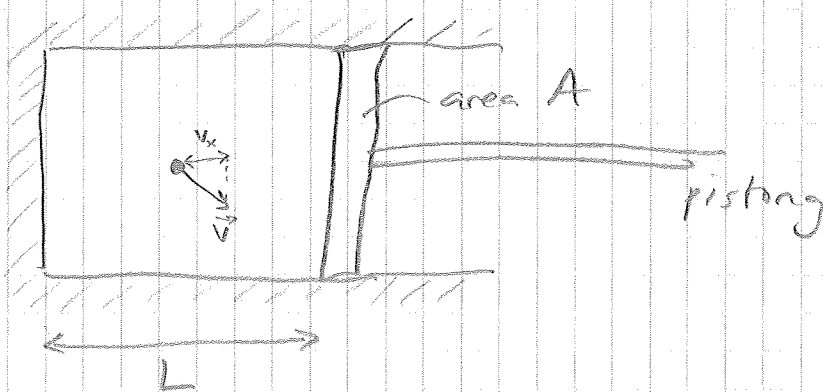
Boltzmanns konstant.

- En ideal gas är ett påhittat system som lyder exakt under allm. gasl.
- En gas lyder under allmänna gaslagen i gränsen då densiteten  $\rightarrow 0$ . Korrektioner finns alltid, de skall vi fitta närmare på.
- Allmänna gaslagen är en tillståndsekvation. Andra typer av ämnen lyder andra mer komplicerade tillståndsekvationer.
- Konsekvenser: ex. Dubbla temperaturen under konstant volym, leder till dubbelt tryck

# Mikroskopisk modell för ideal gas

1-5

ett antal molekyler som inte växelverkar och som lyder under Newtons lagar



Volym:  $V = LA$

Trycket i gasen = trycket på pistonen från gasmolekylerna

$$= \frac{\text{kraften från molekylerna}}{A}$$

$$\{\text{Newtons 3}\} = \frac{-(\text{kraften på molekylerna})_{x\text{-komponent}}}{A}$$

Bidraget på en molekyl i medeltal över långa tider

$$P = \frac{-m \left( \frac{dv_x}{dt} \right)}{A} = - \frac{m \frac{\Delta v_x}{\Delta t}}{A}$$

Vi måste

välja  $\Delta t$  som tiden för färd fram och tillbaka



$$\Delta t = 2L/v_x$$

$\Delta v$  är hastighetsändring i en kollision.

Antag elastiska.  $\Delta v = -2v_x$

$$\text{Då är } P \text{ per molekyl} = - \frac{m}{A} \frac{(-2v_x)}{2L/v_x} = + \frac{m}{A} \frac{2v_x^2}{2L} = \frac{mv_x^2}{V}$$

1-6

Totals trycket: summera över alla molekyler

$$PV = mV_{x1}^2 + mV_{x2}^2 + mV_{x3}^2 + \dots + mV_{Nx}^2$$
$$= N m \overline{V_x^2}$$

$\overline{V_x}$  = medel över alla molekyler

$$\Rightarrow \{ PV = NkT \}$$

$$\frac{1}{2} kT = \frac{1}{2} m \overline{V_x^2}$$

Men om molekylerna rör sig slumpmässigt måste de ha samma medelfart i alla riktningar

$$\overline{V_x^2} = \overline{V_y^2} = \overline{V_z^2}$$

Kinetiska energin hos en molekyl är

$$\boxed{K} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m (\overline{V_x^2} + \overline{V_y^2} + \overline{V_z^2}) = 3 \cdot \frac{1}{2} kT = \boxed{\frac{3}{2} kT}$$

Mer korrekt: det bidrag till kinetiska energin som kommer från translationsrörelse.  $\uparrow$   $K_{trans}$

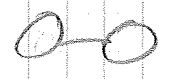
Vi får mer eller mindre medelfarten hos en molekyl genom

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

[Kallas rms-värdet på hastigheten = root-mean-square]

Vi har härlett en del av ekvipartitionsteoremet.

Betrakta en molekyl



Bidrag till kinetisk energi:

|   |   |  |
|---|---|--|
| { | $K_{trans} = \frac{1}{2}mv^2$ <u>translation</u>                            |  |
|   | $K_{rot} = \frac{1}{2}I\omega_x^2 + \frac{1}{2}I\omega_y^2$ <u>rotation</u> |  |
|   | $K_{vibr} = \frac{1}{2}k(\Delta z)^2 + \frac{p_z^2}{2\mu}$ <u>vibration</u> |  |

Vi säger att molekylen har (här) 7 st kvadratiske frihetsgrader. [Den 7:e är från vibrationens kinetiska bidrag]  
 (Andra molekyler har fler eller färre)

Def  $f$  = antal frihetsgrader

Ekvipartitionsteoremet:  
 Medelenergin hos varje kvadratisk frihetsgrad är  $\frac{1}{2}kT$ .

- Gäller vid jämvikt (annars finns inte T)
- Gäller alla gaser och vätskor <sup>& fasta kroppar</sup> om man kan försumma kvanteffekter. [Ej bara ideal gas.]
- Ni får lära er beviset i kursen Stat. fys.

Termisk energi

$$U_{term} = N \cdot f \cdot \frac{1}{2}kT$$

$\neq E_{tot}$ . [Vi tar inte med  $\pm$  stora potentialer, energi i kemiska bindningar, viloenergi  $mc^2$ ]

1-8

\* Kvanteffekter leder till att inte alla frihetsgrader exciteras: Vid rumstemperatur har  $O_2$  och  $N_2$  endast 5 frihetsgrader

\* Temperatur  $\neq$  kinetisk energi. Visserligen gäller approximativt att  $kT = \frac{U_{term}}{\frac{1}{2}Nf}$  (klassiskt) men temperatur är något eget.