

Generell prat om hvordan termodynamikk gjør at vi kan håndtere mange-partikkelsystemer uten å trenge informasjon om den mikroskopiske tilstanden.

1 Kinetisk gassteori

Her beskriver vi hvordan vi kan forstå makroskopiske størrelser som temperatur, varmekapasitet og trykk i gasser som et resultat av summen av bevegelsene til alle atomene i gassen. I mesteparten av kapittelet vil vi kun diskutere ideelle gasser, det vil si en hypotetisk gass der

- gassmolekylene ikke tar opp noe volum,
- kollisjon mellom gassmolekyler er perfekt elastisk,
- all indre energi er i form av translasjon¹, dvs $U = \frac{1}{2}mv^2$.

Selv om ideell gass er et hypotetisk konsept er dette en god tilnærming for mange reelle gasser. Derfor er ikke en rent teoretisk disuksjon, men også av praktisk nytte.

I avsnitt 1.4 kommer en kort beskrivelse av hvordan resultatene i dette kapittelet må modifiseres for reelle gasser der ideell gass-tilnærmingen ikke er tilfredsstillende.

1.1 Temperatur

Fundamentalt sett er temperaturen til et system et mål på hvor mye energi som er lagret i det. I et fast stoff er energien lagret i form av at atomene vibrerer omkring sin likevektsposisjon, samt i form av bevegelsen til ledningselektronene hvis det faste stoffet er et metall. Vi skal se mer på faste stoffer i avsnittet om varmekapasitet. I fluider er energien lagret i form av kinetisk energi knyttet til translasjon, rotasjon og vibrasjon.

Vi begynner med å se på en-atomiske gasser, som for eksempel helium. Siden det ikke er noen binding mellom atomer her er det ikke noen "fjær" som kan lagre energi i form av vibrasjon. Vi skal ikke komme videre inn på dette her, men kvantemekanikken forteller oss at en-atomige gasser heller

¹Dette forutsetter at gassen er monoatomisk eller at temperaturen er tilstrekkelig lav. Vi skal likevel etterhvert i noen tilfeller også behandle gasser med fleratomige molekyler som om de var ideelle.

ikke kan lagre energi i form av rotasjon. Dermed er all energi lagret i form av translasjon, slik at den totale energien til gassen kan skrives som

$$E = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2$$

der vi summerer over alle molekylene i gassen.

For at det skal være meningsfullt å snakke om temperatur må systemet være i termodynamisk likevekt². Naivt sett skulle man da forvente at hvert atom i gjennomsnitt har den samme energien, men dette viser seg å være feil. I appendiks A viser vi at når en mono-atomisk gass er i likevekt har atomene en hastighet som beskrives av Maxwell-fordelingen,

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}, \quad (1)$$

der m er massen hvert atom, T er temperaturen til gassen og $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K er boltzmann-konstanten. $f(v)$ er sannsynlighetstettheten for farten v , det vil si at sannsynligheten for å finne et atom med fart i intervallet $v_1 < v < v_2$ er

$$P(v_1 < v < v_2) = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv.$$

Figur (??) viser $f(v)$ for heliumgass ved $T = 20^\circ\text{C} = 293$ K. Her ser vi at det store flertallet av atomer har fart omkring ??, mens en liten andel atomer har langt høyere fart.

For å finne den total energien som er lagret i gassen må vi summere over den kinetiske energien til alle enkeltatomene. Siden det er et enormt stort antall atomer kan vi tilnærme summen med et integral der vi bruker fordelingsfunksjonen (1) som vektfunksjon for å ta hensyn til hvor stor andel av atomene som har enhver gitt fart,

$$\begin{aligned} E &= \int_0^\infty f(v) m v dv \\ &= \int_0^\infty 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} m v^3 e^{-mv^2/2kT} dv. \end{aligned}$$

Før vi forsøker å beregne dette integralet omorganiserer vi faktorene litt og

²Strengt tatt er det tilstrekkelig med en lokal likevekt, slik at vi kan tillate en temperaturgradient gjennom gassen. For enkelhets skyld skal vi anta at hele systemet vi ser på er i likevekt.

gjør et variabelbytte,

$$\begin{aligned} E &= \frac{4m}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \left(\frac{mv^2}{2kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} dv \\ &= \frac{8kT}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \left(\frac{mv^2}{2kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} \frac{mdv}{2kT} \\ &= \frac{8kT}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty y^4 e^{-y^2} dy, \end{aligned}$$

der $y^2 = mv^2/2kT$, og følgelig $ydy = mdv/2kT$. Integralet er her av en klasse som kalles gaussiske integraler og som kan beregnes relativt enkelt. Vi skal ikke gå nærmere inn på hvordan det beregnes her, men bare konstantere at

$$\int_{-\infty}^\infty y^4 e^{-y^2} dy = \frac{3}{4} \sqrt{\pi},$$

og siden integralet vårt kun går fra 0 til ∞ , og siden integranden er en jamn funksjon har integralet vårt halve verdien av dette, altså $3\sqrt{\pi}/8$. Vi finner dermed at den totale energien er

$$E = \frac{8kT}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{3\sqrt{\pi}}{8} = 3kT$$

1.2 Trykk

Trykket i et fluid kan forstås som et resultat av bevegelsesmengden til molekylene³ i fluidet. For å gjøre dette litt mer konkret studerer vi det trykket fluidet forårsaker på veggene til en beholder. Vi har sett i avsnitt 1.1 at molekylene i fluidet beveger seg tilfeldig rundt med en gitt hastighetsfordeling. Denne tilfeldige bevegelsen vil gi stadige kollisjoner med veggene av beholderen. Hver kollisjon kan sees på som et elastisk støt⁴ der hastighetskomponenten til atomet normalt på veggen beholder størrelsen, mens retningen snues. Komponentene parallelt med veggen endres ikke. Gitt hastighet før kollisjonen

$$\vec{v}_{\text{før}} = v_{\perp} \hat{e}_{\perp} + v_{\parallel} \hat{e}_{\parallel},$$

der \hat{e}_{\perp} og \hat{e}_{\parallel} er enhetsvektorer henholdsvis normalt på veggen og parallelt med veggen, vil altså farten etter kollisjonen være

$$\vec{v}_{\text{etter}} = -v_{\perp} \hat{e}_{\perp} + v_{\parallel} \hat{e}_{\parallel}.$$

³Fluidet består enten av enkeltatomer eller av atomer satt sammen til molekyler. For enkelhets skyld omtaler vi de bare som molekyler her, men diskusjonen er identisk uansett om gassen består av enkeltatomer eller sammensatte molekyler

⁴Dette er en liten forenkling, men resultatene vi utleder blir likevel riktig så lenge gassen og beholderen er i termisk likevekt.

Siden hastighetskomponenten normalt på veggen endrer fortegn får vi en endring i bevegelsesmengde

$$\Delta \vec{p} = -2mv_{\perp} \hat{e}_{\perp}.$$

Dette betyr at veggen har virket på atomet med en kraft normalt på veggen. Motkraften til denne kraften er den kraften fra molekylet som forsøker å dytte veggen utover. Siden trykk er kraft normalt på en flate delt på arealet av en flate kan vi altså finne trykket ved å summere effekten av alle molekyler som kolliderer med veggen.

Før vi ser mer på det kvantitative i denne prosessen gjør vi noen viktige observasjoner:

- Siden økt temperatur gir økt gjennomsnittshastighet til molekylerne vil kollisjonene i gjennomsnitt gi en større kraft mot veggen når temperaturen øker. Dermed øker trykket når temperaturen øker hvis alt annet holdes likt.
- Siden økt tetthet gir flere kollisjoner per tidshenhet vil trykket øke når tettheten øker hvis alt annet holdes likt.

Når vi nå skal se kvantitativt på sammenhengen mellom molekylbevegelse og trykk skal vi først anta at alle atomene har samme hastighetskomponent v_{\perp} . Dette er ikke riktig, og etterpå skal vi generalisere resultatet til en realistisk hastighetsfordeling. Vi ser nå på et sylindrisk volum med endeflate A plassert på beholderveggen og lengde $d\ell = v_{\perp} dt$. I løpet av tidsintervallet dt vil alle molekyler i fluidet som har normalkomponenten av hastigheten sin rettet mot veggen kolliderer med veggen og sprette tilbake. Dette gir impulsen

$$I = F_{\perp} dt = \frac{1}{2} N |\Delta \vec{p}|,$$

der N er antall molekyler i volumet $V = Ad\ell = Av_{\perp} dt$. Faktoren $\frac{1}{2}$ kommer av at med tilfeldig bevegelse vil halvparten av molekylerne til enhver tid ha en hastighetskomponent mot veggen, mens andre halvparten har en hastighetskomponent bort fra veggen. Om vi lar n være tettheten av molekyler kan vi da regne ut trykket som

$$p = \frac{F_{\perp}}{A} = \frac{1}{2} \frac{nV}{A} \frac{|\Delta \vec{p}|}{dt} = \frac{1}{2} \frac{nAv_{\perp} dt}{Adt} 2mv_{\perp} = nmv_{\perp}^2.$$

Nå er det på tide å kvitte oss med forenklingen at v_{\perp} er den samme for alle molekylerne. Dette kan vi enkelt gjøre ved å erstatte v_{\perp}^2 med gjennomsnittsverdien av denne kvadrerte farten, $\langle v_{\perp}^2 \rangle$. Hvis vi ser på hele hastighetsvektoren til et molekyl, $\vec{v} = v_x \hat{e}_x + v_y \hat{e}_y + v_z \hat{e}_z$, så er kvadratet av denne

$$v^2 = \vec{v} \cdot \vec{v} = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2.$$

Hvis vi i stedet regner ut gjennomsnittsverdien finner vi

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle.$$

Siden bevegelsen er tilfeldig har molekylene lik sannsynlighet for å bevege seg i alle retninger og $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$. Om vi nå velger koordinatsystemet vårt slik at $\hat{e}_\perp = \hat{e}_x$, altså slik at $\vec{v}_\perp = \vec{v}_x$ har vi altså

$$\langle v_\perp^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle.$$

Innsatt i uttrykket for trykk har vi da

$$p = nm \langle v_\perp^2 \rangle = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} n \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right).$$

Siden $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$ er den gjennomsnittlige kinetiske energien knyttet til molekyleneles translasjon kan vi skrive trykket som

$$p = \frac{2}{3} n E_{k, \text{tr}} = \frac{2}{3} \frac{N}{V} E_{k, \text{tr}}. \quad (2)$$

Fra avsnitt 1.1 vet vi at $E_{k, \text{tr}}$ er direkte proporsjonal til temperaturen i gassen, nemlig $E_{k, \text{tr}} = \frac{3}{2} kT$. Innsatt i (2) gir dette

$$p = nkT,$$

som viser at trykket i en ideell gass er direkte proporsjonalt med temperaturen.

1.3 Varmekapasitet

Ikke alle materialer føles like varme selv om de har samme temperatur. For eksempel vil en metallstang ved 10°C føles kald, mens isopor ved samme temperatur føles varm. Tørr luft ved 100°C føles varm, men vi kan fint oppholde oss i den en liten stund. Vanndamp ved samme temperatur forårsaker straks brannskader. Det er to viktige fysiske størrelser som skaper denne forskjellen: varmekapasitet og varmeledningsevne. Her skal vi se på varmekapasiteten til gasser. Varmekapasiteten til faste stoffer ser vi på i avsnitt ??, mens varmeledningsevnen til faste stoffer ser vi på i avsnitt ?. Varmeledningsevnen til gasser ser vi ikke på her da den sjelden er av stor interesse siden konveksjon er mye viktigere i det tilfellet, og det er et tema som krever en del fluidmekanikk for å beskrive skikkelig.

Varmekapasiteten er et mål på hvor mye energi som skal til for å øke temperaturen til et stoff; jo større varmekapasiteten er, jo mer energi skal til

for å øke temperaturen et gitt antall grader. Det er vanlig å oppgi varmekapasitet enten som energi per kg og grader celsius eller kelvin⁵, eller som energi per mol og grader celsius eller kelvin. Varmekapasiteten kan dermed defineres som

$$C = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad \text{eller} \quad C = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT}.$$

Her er Q energien som tilføres og T temperaturen, slik at dQ/dT altså er energi per temperaturendring. m er massen til gassen vi ser på og n er stoffmengden, slik at den første versjonen altså har enhet J/(kg·K) og den andre J/(mol·K).

Før vi sier oss helt fornøyd med definisjonen av varmekapasitet er det imidlertid en detalj til vi må få med oss. Når vi øker temperaturen til en gass øker trykket. Hvis gassen er i en beholder som tillater den å utvide volumet sitt, for eksempel en ballong eller i en sylinder med et bevegelig stempel, vil gassen dermed utvide seg når den varmes opp. Men denne utvidelsen innebærer at gassen gjør et arbeid på omgivelsene sine (f.eks. gummien i ballongen eller stempelet i sylindere), og dermed brukes en del av energien som ble overført til gassen til å gjøre dette arbeidet. Hvis gassen er i en helt stiv beholder slik at volumet holdes konstant vil gassen ikke gjøre noe arbeid og all den tilførte energien går til å øke temperaturen i gassen. Vi forstår dermed at vi må tilføre mer energi til gassen som får lov til å ekspandere enn til den som holdes ved konstant volum for å få den samme temperaturendringen. Derfor må vi definere to ulike varmekapasiteter - en for konstant trykk (gassen får utvide seg) og en for konstant volum (gassen får ikke utvide seg):

$$C_p = \left. \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} \right|_p,$$

$$C_V = \left. \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} \right|_V,$$

og tilsvarende for varmekapasitet med enhet J/(kg·K). Fra diskusjonen ovenfor ser vi at vi alltid har

$$C_p > C_V$$

siden en del av energien går med til å gjøre arbeid på omgivelsene når oppvarmingen skjer ved konstant trykk.

Vi kan også se for oss et tilfelle der gassen får lov til å utvide seg, men ikke like mye som når trykket er konstant. I det tilfellet vil vi få en varmekapasitet som ligger et sted mellom C_V og C_p , og som kan skrives som en

⁵Siden vi kun er interessert i temperaturskjeller, og siden celsius- og kelvin-skalaene har like stor avstand mellom gradene er det vilkårlig hvilken vi bruker.

lineærkombinasjon av disse to varmekapasitetene. Vi skal ikke se videre på denne muligheten i denne teksten.

1.3.1 Varmekapasiteten til en monoatomisk, ideell gass

Vi skal nå beregne varmekapasiteten til monoatomiske ideelle gasser, og vi skal se at vi finner samme varmekapasitet uavhengig av hvor tunge atomer gassen består av. Som nevnt tidligere kan enkeltatomer ikke lagre energi i form av rotasjon, og vi skal også se bort fra muligheten for at elektronene eksiteres siden dette krever mye større energi enn det som er typisk for den termiske energien i gasser. Dermed vil all energi som tilføres gassen bidra til å øke farten til atomene, og dermed den kinetiske energien knyttet til translasjon - $\frac{1}{2}mv^2$.

1.4 Reelle gasser

2 Faste legemer

Varmekapasitet

Varmedledning

Termisk utvidelse

A Maxwellfordelingen

Vi skal her utlede Maxwell-fordelingen, altså den fordelingen som beskriver hvilken fart atomene har i en gass med en gitt temperatur.

Utleddning av Maxwell-Boltzmann-statistikk. Fra Kårmund sitt kompendium.

Når vi nå skal utlede hastighetsfordelingen til molekylene i en gass skal vi gjøre to antakelser som forenkler beregningen, og som normalt sett ikke begrenser gyldigheten vesentlig,

1. Fartsfordelingen er isotropisk; det vil si at det er like stor sannsynlighet for å bevege seg i hvilken som helst retning.
2. Tettheten er homogen; det vil si at i ethvert volum som er stort nok til at statiske fluktuasjoner i antall gass molekyler kan neglisjeres er tettheten den samme.

Siden sannsynligheten for at et gitt atom har energi E_i er

$$P(E_i) = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum_j e^{-E_j/kT}}$$

og siden sammenheng mellom kinetisk energi og hastighet er $E_k = \frac{1}{2}m|\vec{v}|^2$, må sannsynlighet for hastighet $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ kunne skrives på formen

$$f(\vec{v}) = C \exp\left(-\frac{m|\vec{v}|^2}{2kT}\right) = C \exp\left(-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right),$$

der C er en normaliseringskonstant. For å finne C integrerer vi over alle mulige hastigheter, et integral som må ha verdien 1 siden $f(\vec{v})$ beskriver en sannsynlighetsfordeling. Med andre ord må vi ha

$$\begin{aligned} \frac{1}{C} &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right) dv_x dv_y dv_z \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT}\right) dv_y \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) dv_z \\ &= \left[\sqrt{\frac{2kT}{m}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-s^2} ds \right]^3, \end{aligned}$$

der $s = v_i \sqrt{m/2kT}$, $i = x, y, z$. Det siste integralet er et gaussisk integral, som har løsningen

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-s^2} ds = \sqrt{\pi}.$$

Vi finner altså at normaliseringsfaktoren C har verdien

$$C = \left(\sqrt{\frac{2kT}{m}} \sqrt{\pi} \right)^{-3} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2},$$

som gir hastighetsfordelingen

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m|\vec{v}|^2}{2kT}\right)$$

Hastighetsfordelingen vi har funnet nå er bare et steg på veien til det vi egentlig er interessert i - nemlig fartsfordelingen $f(v)$. Grunnen til at disse to fordelingene er ulike er at det for enhver fart v finnes en rekke kombinasjoner av v_x, v_y og v_z som realiserer denne farten.