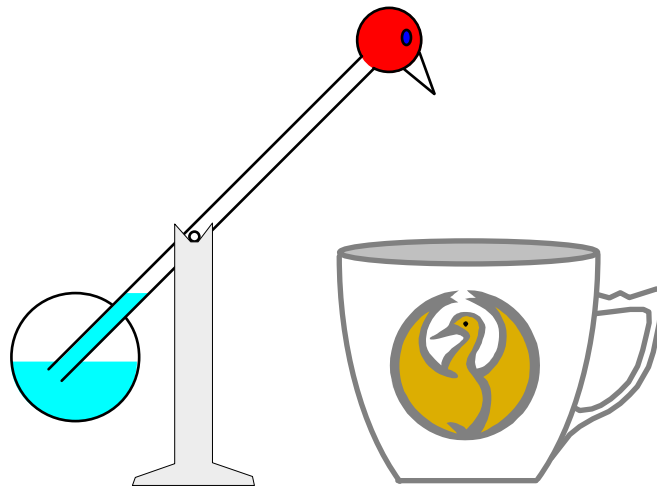


Mikro-Makro



SelvTryk

claus_muenchow@mail1.stofanet.dk - <http://home1.stofanet.dk/mue>

INDHOLD

	side
1. Gasser mikroskopisk set	1
1.1. Tryk	1
1.2. Boyle-Mariottes lov	2
1.3. Temperatur	2
1.4. Gay-Lussacs lov	2
1.5. Mættede dampes tryk	2
1.6. Kogning	4
1.7. Trykkogning	4
1.8. Kræfter og energiforhold	4
1.9. Energi ved rumfangsændring	5
1.10. Kogning ved afkøling	6
1.11. Kritisk tryk og temperatur	7
2. Stikordsregister	8

1. GASSER MIKROSKOPISK SET

Ingen har set molekyler. Det er dog muligt at se meget direkte virkninger af deres eksistens. Allerede i 1827 - længe før molekylers eksistens og opførsel var anerkendt sådan som vi opfatter dem i dag - opdagede den engelske botaniker Robert Brown i et mikroskop at blomsterstøv i vand bevægede sig omkring i tilfældige zigzagbevægelser.

Senere blev (ved Albert Einstein) de *brownske bevægelser* forstået som et resultat af vandmolekylernes bombardement af blomsterstøvet. Dermed kunne temperaturbegrebet forstås kvalitativt i tæt tilknytning til disse bevægelser.

I 1800-tallet har den *statistiske mekanik* på grundlag af Newtons love givet beskrivelser af gasmolekyler på et mikroskopisk plan. Denne beskrivelse forklarer vist alle makroskopiske egenskaber for gasser. Beskrivelsen giver samtidig et grundlag for en hel præcis kvantitativ definition af *temperaturbegrebet*.

Vi kan faktisk selv på vores beskedne grundlag forstå mange af de egenskaber ved gasser som vi kan erfare os til gennem vores (makroskopiske) laboratorieøvelser. Vi skal blot forestille os molekyler som små kugler der bevæger sig rundt og støder indbyrdes sammen eller støder mod vægge med fuldstændigt elastiske stød. (Dvs. at ingen kinetisk energi går til spilde ved sammenstødene. På dette punkt kan de små kugler ikke sammenlignes med makroskopiske kugler. For molekyler er der ikke noget mindre der kan optage energien som indre energi.)

Det er vigtigt at have i tankerne at kuglerne er ufatteligt små og forekommer i ufatteligt store antal i makroskopiske rumfang. Det drejer sig om $6 \cdot 10^{23}$ i 24 L luft ved 20 °C og 1 atm (ét mol). De er i idealgastilstanden meget langt fra hinanden i forhold til deres egen størrelse.

De bevæger sig ved almindelige temperaturer meget hurtigt (≈ 500 m/s for luft ved 20 °C), og tyngdekraftens indflydelse på deres bevægelse er helt forsvindende.

I vores beskrivelse af gasser bruger vi begreberne volumen, tryk og temperatur hvoraf tryk og temperatur forklares nærmere i det følgende.

1.1. Tryk

Trykket af en gas kan forstås som resultatet af gasmolekylernes bombardement af en flade anbragt i gasen. Definitionen af trykket p er

$$p = \frac{F}{A}$$

hvor F er kraften på fladen og A er fladens areal.

Her er det afgørende at antallet af bombarderende molekyler er stort pr. areal og pr. tid. Ellers varierer kraften afhængigt af hvornår fladen bliver ramt af et molekyle. Et bombardement af et voldsomt stort antal små molekyler vil resultere i en konstant kraft.

En god analogi at se for sig er en vægt stillet ud i et tæt hagljejr. (Hagl og ikke regn fordi haglene skal tænkes at hoppe op og væk fra vægtskålen så at der ikke ligger noget på vægtskålen og vejes med). Haglenes bombardement af vægtskålen vil få vægten til at vise at der er en kraftpåvirkning.

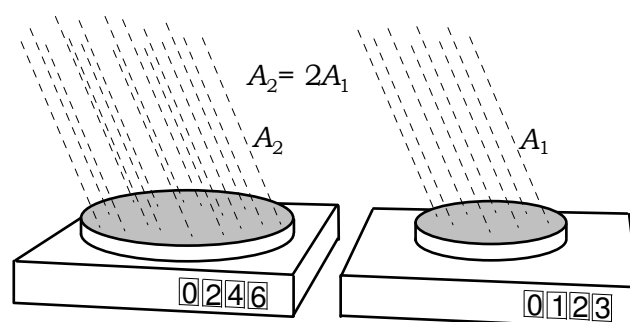


Fig. 1. Proportionalitet mellem kraft og areal på to forskellige flader i samme hagljejr.

I det samme hagljejr vil kraften være proportional med arealet af vægtskålen hvorfor F/A vil være uafhængig af arealet.

I et kraftigere hagljejr vil F/A have en større værdi. F/A er et mål for hagljejrets intensitet.

1.2. Boyle-Mariottes lov

Om temperaturen forudsætter vi at uændret temperatur betyder uændret gennemsnitlig molekylhastighed. Vi kan så forstå Boyle-Mariottes lov på grundlag af den kvantitative definition af tryk:

Hvis vi halverer rumfanget for en indespærret idealgas, vil molekyltætheden fordobles. Antallet af molekylstød (hvert med uændret styrke når temperaturen er konstant) pr. tid mod en bestemt del af væggen fordobles. Derfor fordobles kraften på denne del af væggen, og trykket fordobles ifølge definitionen på tryk.

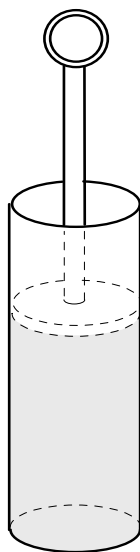


Fig. 2. En indespærret gas.

1.3. Temperatur

Det er ikke muligt på det grundlag vi har til rådighed på nuværende tidspunkt at give en kvantitativ definition af temperatur. Vi må nøjes med at sige at højere temperatur betyder større gennemsnitlig molekylhastighed. Faktisk er det sådan at den absolutte temperatur er proportional med midelværdien af gasmolekylernes kinetiske energi. Men det hjælper os ikke nu; vi kan kun forstå Gay-Lussacs lov kvalitativt:

1.4. Gay-Lussacs lov

Hvis vi for konstant rumfang hæver temperaturen, vil molekylerne bevæge sig hurtigere. Det enkelte molekyle vil derfor oftere ramme en bestemt del af væggen. Samtidig vil det ske med større kraft. Således stiger altså kraften på denne del af væggen af to årsager, og trykket i beholderen stiger.

At det netop sker proportionalt med den absolutte temperatur, må forstås i en grundigere uddybet sammenhæng.

1.5. Mættede dampes tryk

Hvis trykket øges eller temperaturen sænkes tilstrækkeligt, så gælder ikke mere billedet af de små kugler der farer frit rundt mellem hinanden. Så har man en sammenhæng mellem tryk og temperatur som ligger i nærheden af p_m -kurven for den pågældende gas jf. gasnoterne. I så fald vil nogle af molekylerne forblive sammen og danne små dråber. Man kalder da gassen *mættet*. Om gasmolekyler i denne tilstand vil jeg her bruge betegnelsen *mættet damp* (eller blot *damp*).

Mættet damp har man i en beholder når der både er damp- og væskefase til stede. I så fald afhænger trykket alene af temperaturen. Hvis man f.eks. trykker stemplet fig. 3 ned, vil en del af dampen kondenseres således at trykket er uændret hvis ellers temperaturen er konstant. Hvis omvendt stemplet trækkes ud, vil så meget af væsken fordampe at trykket ikke ændrer sig. Endvidere stiger trykket ret voldsomt med stigende temperatur. Begge dele kan forstås på følgende måde:

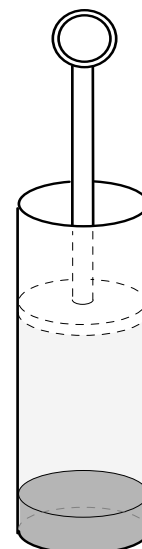


Fig. 3. Mættet damp og væske.

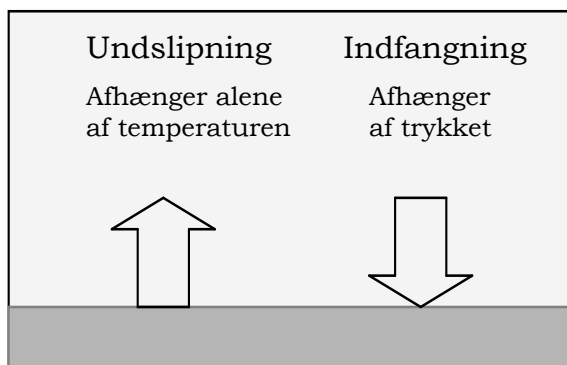


Fig. 4. Balance mellem undslipning og indfangning.

Vi forstørrer en del af fladen mellem væske og damp, fig. 4. Fra væskeoverfladen vil der hele tiden undslippe molekyler til dampfasen. Fra dampfasen vil der hele tiden være molekyler der rammer overfladen og bliver opfanget af væsken.

Disse to molekylstrømme op og ned vil være i balance. Som vi nu skal se, fastlægger dette en bestemt sammenhæng mellem trykket og temperaturen:

De væskemolekyler der undslipper overfladen, er de som har tilstrækkelig fart på opad til at løsrive sig. Det er klart at med højere temperatur vil denne *undslipningshastighed* stige. (Ja ordet "undslipning" er en nykonstruktion, men velegnet (?).)

Der er god plads mellem molekylerne i dampfasen. Et molekyle der er ved at undslippe, vil kun sjældent ramme et dampmolekyle. Undslipningshastigheden afhænger derfor

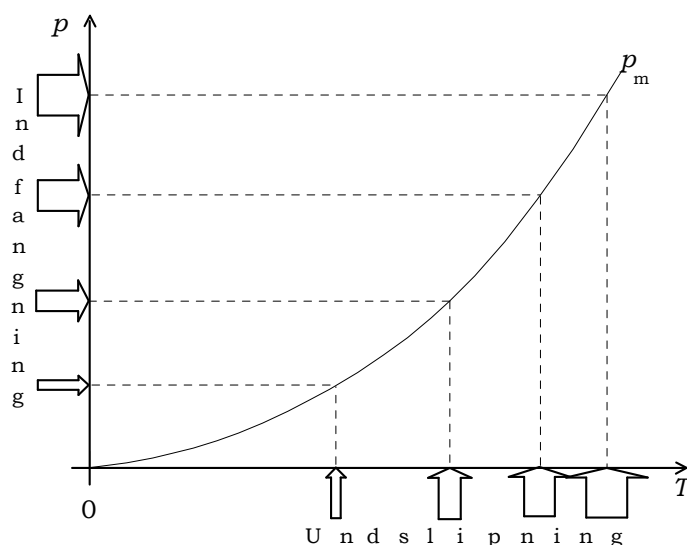


Fig. 5. Damptryk som det opstår ud fra balancen mellem \Rightarrow og \uparrow .

alene af temperaturen i væskefasen. Den vokser ret voldsomt med temperaturen (jf. pilebredden i fig. 5).

Alle de molekyler der rammer væskeoverfladen, vil opfanges af væsken. Dette antal afhænger væsentligst af trykket. *Indfangningshastigheden* vil i det væsentlige være proportionalt med trykket (jf. pilebredden i fig. 5 som vokser proportionalt med trykket).

På dette grundlag er det klart at der hele tiden vil være balance mellem undslipning og indfangning:

Hvis undslipningshastigheden er større end indfangningshastigheden, vil antallet af molekyler i dampfasen vokse, trykket vil stige, og indfangningshastigheden ligeså indtil den er lige så stor som undslipningshastigheden.

Der vil også opstå en balance hvis det er indfangningshastigheden der er størst. (Hvad sker der da?)

Det er derfor interessant at finde de punkter i et pT -diagram hvor de to hastigheder er lige store. Dette er gjort på fig. 5, og p_m -kurven er kommet til verden.

Hvis der er både væske og damp til stede, vil (p, T) stabilisere sig på p_m -kurven.

Hvis man forcerer tilstanden væk fra p_m -kurven, viser $\Rightarrow\uparrow$ -pilene (som så ikke er lige store) hvorledes ustabiliteten får systemet til at falde tilbage på kurven.

Hvis man f.eks. pludseligt hæver trykket ved at presse stemplet i fig. 3 ned under konstant temperatur så vil man jo bevæge sig lodret opad og væk fra p_m -kurven. Prøv at tænke igennem hvad der så vil ske.

Prøv også at tænke igennem hvad der vil ske hvis væsken pludselig (på mirakuløs vis) fik højere temperatur.

1.6. Kogning

p_m -kurven viser faktisk hvordan kogepunktet T hænger sammen med trykket p_m !

Celsiuskalaens definition indebærer at (100 °C, 1 atm) er et punkt på p_m -kurven. Det følgende argument gælder imidlertid for vilkårlige værdier af $(T, p_m(T))$ på p_m -kurven:

For en boble i en sådan væske (fig. 6) gælder, at indfangningshastigheden og undslipningshastigheden er lige store.

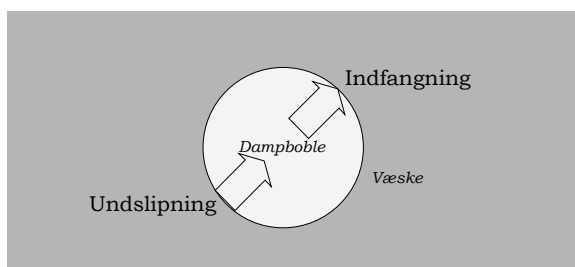


Fig. 6 Dampboble i væske ved kogepunktet.

Boblen vil således kunne vedligeholde sig selv, men den vil ikke opstå fordi overfladespændingen ved en lille boble (og den skal jo starte som lille) vil trække den sammen.

Hvis væsken ved kogepunktet imidlertid stadig opvarmes kraftigt i bunden, vil temperaturen der være højere end i den øvrige del af væsken. Og det tilhørende damptryk ved bunden er så større end trykket i væsken. I en lille boble ved bunden er molekylundslipningshastigheden nu større end indfangningshastigheden, og boblen vil vokse hvorefter den stiger til vejrs.

Ved begyndende kogning forekommer der ofte *stødkogning* fordi bobledannelsen har svært ved at komme i gang. De hurtige molekyler har ikke noget hulrum at flygte ind i. Stødkogning kan forhindres ved små stykker pimpsten som holder på lidt luft som så kan fungere som begyndende bobledannelse.

1.7. Trykkogning

En trykkoger til madlavning er en beholder hvori en ventil sørger for et bestemt overtryk når vandet i madretten koger. Derved kan kogningen foregå ved højere temperaturer, og madmørningen nyde fremme.

Fra ”Den grønne Syltebog”, Tørsleffs husholdnings Service:

»Henkogning i trykkoger er den eneste virkelig sikre metode til henkogning af fisk, grønsager og kød, fordi man i en trykkoger opnår så høj temperatur, at man får dræbt alle bakterier og de sporer, man forsøger at uskadeliggøre ved anden gangs henkogning i kedel, gryde eller ovn. En henkogning i trykkoger er derfor tilstrækkelig, også til grønsager og kød. Glassenes størrelse afhænger af trykgrydens højde. Glassene skal anbringes på rinsten. Vandet skal stå 3-4 cm op på glassene. Låget spændes fast. Gryden varmes hurtigt op. Når det damper sættes kontrollen på. Grønsager henkoges ved tryk 2, kød ved tryk 3 i ca. 35 min. Trykkogeren afkøles langsomt, ellers vil lagen suges ud af glassene.«

1.8. Kræfter og energiforhold

Molekylerne tiltrækker hinanden i begge faser. (To molekyler i dampfasen får kun lejlighed til at hænge sammen i en påbegyndende dråbedannelse hvis der er en kondensationskerne (f.eks. en støvpartikel) til at optage noget af den kinetiske energi. Om dråbedannelsen straks opløses eller vokser sig større afhænger herefter af tryk og temperatur ifølge den på s.3 forklarede balance.)

Vi kan nu forklare indre energi på det mikroskopiske plan.

Først lidt repetition vedr. potentiel energi:

Når tiltrækningskræfter spændes (afstanden øges), vil den potentielle energi vokse. Når tiltrækningskræfter udløses (afstanden mindskes), aftager den potentielle energi.

Indre energi var fællesbetegnelse for hvad jeg i energinoterne kaldte brownsk energi (som måles ved $cm\Delta T$) og latent energi (som måles ved $L\Delta m$). Brownsk energi er mikroskopisk kinetisk energi og ytrer sig makroskopisk som temperaturstigning, mens latent

energi er mikroskopisk potentiel energi som ytrer sig ved faseovergang.

Når vand under kogepunktet opvarmes, går det meste (der går lidt til fordampning) af energien til mikroskopisk kinetisk energi, og temperaturen stiger. Ved kogning vil fortsat opvarmning alene gå til mikroskopisk potentiel energi, og der sker en faseovergang fra vand til damp.

Ved undslipningen fig. 4 øges den potentielle energi mellem molekylerne. Dampfasen indeholder mere energi (pr. molekyle) end væskefasen. De undslippende molekyler bremses af tiltrækningen fra overfladen og kommer ud i gasfasen med nedsat hastighed. Undslipningen virker temperatursænkende.

Ved indfangningen fig. 4 mindskes den potentielle energi mellem molekylerne. De indfangede molekyler accelereres mod overfladen af tiltrækningen fra overfladen og kommer ind i væskefasen med øget hastighed. Indfangningen virker temperaturhævende.

Ved balance som på fig. 4 ophæver disse virkninger hinanden.

Hverdagsbegreberne *fordampning* og *fortætning* hænger direkte sammen med de her behandlede begreber undslipning og indfangning.

Det man oplever når man siger om en væske at den fordamper, er at undslipningshastigheden er større end indfangningshastigheden (med afkøling til følge).

Og når man siger om en damp at den fortætter, er der tale om at indfangningshastigheden er større end undslipningshastigheden (fulgt af opvarmning).

Der er altid tale om begge processer. Der vil opstå balance hvis et lukket system overlades til sig selv. Men den totale isolation er jo ikke normen i denne verden.

1.9. Energi ved rumfangsændring

Ud fra vores mikroskopiske forståelse er det klart at når man i fig. 2 skubber stemplet indad, vil temperaturen vokse. De enkelte molekyler som rammer stemplet, møder jo dette som en tennisbold møder en ketcher som bevæges mod bolden. Molekylerne får altså forøget deres hastighed ved sammenstød med stemplet, og temperaturen i gassen vokser.

(Når fig. 2 skal bruges til at begrunde Boyle-Mariottes lov, må man altså aktivt afkøle gassen for at bevare temperaturen konstant.)

Makroskopisk er det også klart at temperaturen må vokse. Man kan jo ikke skubbe stemplet indad uden at udføre et arbejde på gassen.

Ved en meget lille forskydning Δl af stemplet - så lille at trykket kan regnes konstant - må gassens energi vokse med

$$\Delta E = F \Delta l = p A \Delta l = -p \Delta V$$

(Δl og $|\Delta V|$ små)

hvor F er gassens kraft på stemplet, A er stemplets areal og ΔV følgelig er rumfangsforøgelsen (som er negativ).

Når man i fig. 3 (med mættet damp) skubber stemplet ned, stiger temperaturen af to grunde, dels af den ovenfor forklarede, dels fordi dampmolekyler optages i væskefasen.

I argumentet i forbindelse med fig. 3 hvor temperaturen skulle være konstant, skal man altså også her aktivt afkøle/opvarme.

Hvis man således sørger for konstant temperatur, er også damptrykket konstant og stempelarbejdet kan beregnes for vilkårlige forskydninger l

$$\Delta E = F l = p A l = -p \Delta V$$

1.10. Kogning ved afkøling

Nu er vi i stand til at forstå det spøjse fænomen at vandet i en lukket kolbe kan bringes til at koge ved afkøling. Det er en forudsætning at der ikke er andet end H_2O -molekyler til stede i kolben. Demonstrationseksperimentet startede derfor med at vandet i kolben kogte i et stykke tid inden hatten blev lukket.

I kolben er der derefter mættet damp, fig. 7. Og hvis temperaturen kun ændres langsomt, vil der stedse være balance mellem undslipning fra og indfangning af væskeoverfladen.

Hvis temperaturen i væsken imidlertid pludselig hæves, kan vilkårene for kogning opstå hvor damptrykket til den forhøjede væsketemperatur er større end trykket i kolben.

Men samme situation kan jo frembringes ved pludseligt at sænke trykket i kolben. Og dette kan gøres ved at afkøle kolbens vægge. Hvis væggen afkøles ($T_1 < T_2$) vil undslipningshastigheden af molekyler fra væggen nedsættes. Derfor synker trykket. Trykket p indstiller sig mellem p_m -trykkene for de to temperaturer T_1 og T_2 afhængigt af størrelserne af de overflader som har disse temperaturer. Trykket p vil, hvis ellers kluden er kold nok og ikke for lille, blive så meget mindre end $p_m(T_2)$ at væsken koger.

Voilà!

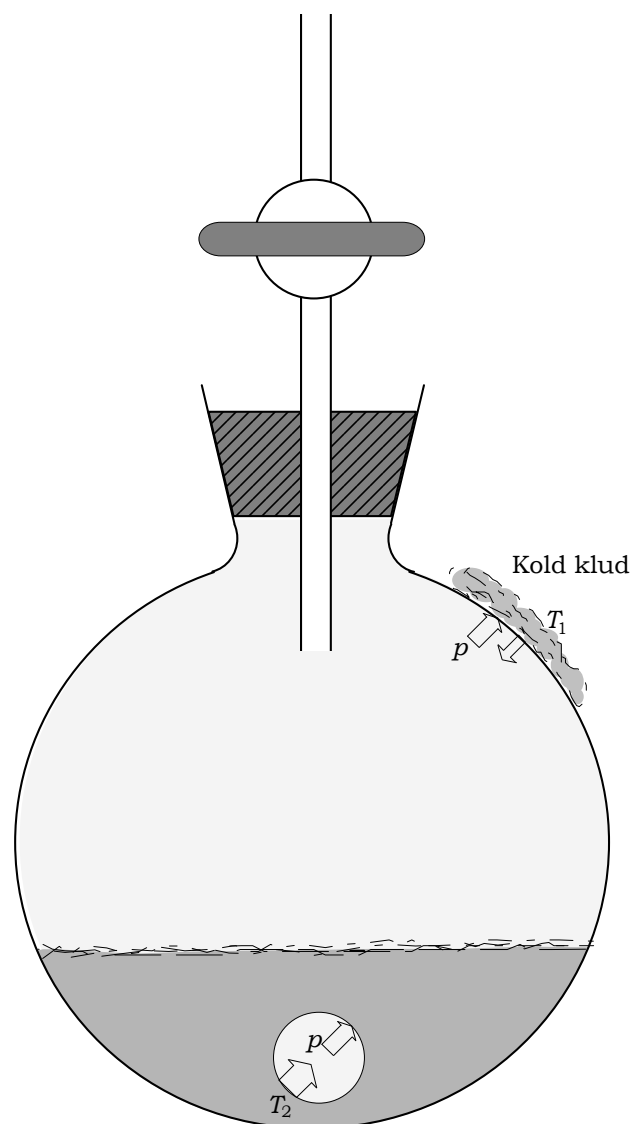


Fig. 7. Kogning ved afkøling. Forholdene ved den kolde klud og i en dampboble.

1.11. Kritisk tryk og temperatur

Når en væske-dampblanding i en lukket beholder med fast rumfang, fig. 8, fortsat opvarmes, kan der ske tre ting.

1) Med tilstrækkeligt meget væske i beholderen vil væskeoverfladen stadig stige. Ved opvarmningen vokser godt nok molekyltætheden i dampfasen. Men hvis dampvolumenet er lille, skal der ikke så mange til, og væsken der jo udvider sig ved opvarmning, kan alligevel fylde mere og mere. Til sidst fylder væsken hele volumen hvorefter trykket stiger meget voldsomt med temperaturen jf. fig. 9,1.

(Væsker er meget svære at komprimere. De udvider sig ved opvarmning men volumen skal jo holdes konstant.)

2) Med tilstrækkeligt lidt væske vil væskeoverfladen stadig synke. Selvom væsken udvider sig ved opvarmningen, skal der så mange molekyler til det store dampvolumen at væskeoverfladen synker indtil der kun er damp tilbage, og dampen går over til at blive en idealgas jf. fig. 9,2.

3) Der må eksistere en fyldningsgrad imellem 1) og 2) hvor hverken 1) eller 2) indtræffer. D.v.s. at væskeoverfladen hverken stiger eller falder.

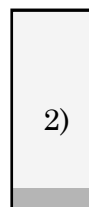
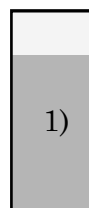


Fig. 8

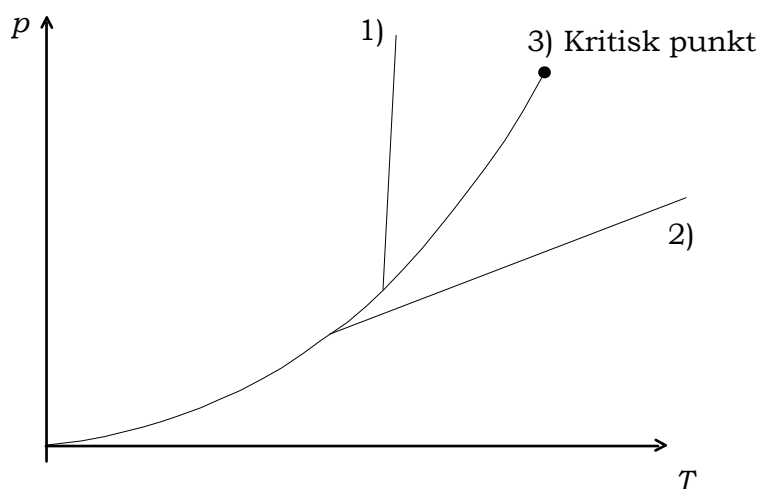


Fig. 9. Kritisk tilstand som grænsetilfælde mellem 1) og 2).

Hvis opvarmningen fortsætter, kan vi ræsonnere således vedrørende væsken: Der bliver færre og færre molekyler i samme volumen, d.v.s. Dens massefylde aftager.

Og ved fortsat opvarmning kan vi ræsonnere således vedrørende dampen: Der bliver stadig flere molekyler i samme volumen d.v.s. Dens massefylde vokser, alt imens trykket vokser med temperaturen langs p_m -kurven.

Men på et tidspunkt må massefylderne for de to faser blive ens. D.v.s. At molekyltætheden for de to faser er ens, og da jo også molekylerne er ens, vil der ikke være nogen forskel på de to faser. Og skillefladen mellem dem forsvinder som dug for solen således som det kan demonstreres for freon-13, jf. fig. 9,3.

Tryk og temperatur (for enden af p_m -kurven) hvor dette indtræffer, kaldes det kritiske tryk og den kritiske temperatur.

	Vand	Freon-13
Kritisk temp.	3741 °C	80,0 °C
Kritisk tryk	2182 atm	30,4 atm

2. STIKORDSREGISTER

absolut temperatur;2
 afkøling;5;6
 balance;3;4;5;6
 boble;4
 bobledannelsen;4
 Boyle-Mariottes lov;2
 Brown;1
 brownsk energi;4
 brownske bevægelser;1
 Celsiusskala;4
 damp;2;3;5;6;7
 dampblanding;7
 dampboble;6
 dampfase;2;3;4;5
 damptryk;4
 dråbedannelse;4
 Einstein;1
 energiforhold;4
 fase;4;7
 faseovergang;5
 fordampe;2
 fordampning;5
 fortætning;5
 freon-13;7
 gasfase;5
 gasmolekyler;1;2
 Gay-Lussacs lov;2
 H₂O-molekyler;6
 haglvejr;1
 idealgas;7
 idealgastilstanden;1
 indespærret gas;2
 indfangning;3;5;6
 indfangningshastighed;4;5
 Indfangningshastighed;3
 indre energi;1;4
 kinetisk energi;1;2;4;5
 koge;4;6
 kogepunkt;4;5
 kogning;4;5;6
 kolbe;6
 kondensationskerne;4
 kondensere;2
 kraft;1;2;4
 kritisk fyldningsgrad;7
 kritisk temperatur;7
 kritisk tryk;7
 latent energi;4
 madlavning;4
 makroskopisk;1;4
 massefylde;7
 mikroskopisk;1;4;5
 molekyle;1;3;4;5;6;7
 molekyler;2;3;5;7
 molekylstrømme;3
 molekylstød;2
 mættede dampes tryk;2
 mættet gas;2;6
 Newtons love;1
 pimpsten;4
 p_m-kurve;2;3;4;7
 potentiel energi;4;5
 statistisk mekanik;1
 stempel;2
 stødkogning;4
 støvpartikel;4
 temperatur;1;2;3;4;5;6;7
 temperaturbegrebet;1
 temperaturhævende;5
 temperatursænkende;5
 tiltrækningskræfter;4
 tryk;1;2;3;4;6;7
 trykkogning;4
 undslipning;3;5;6
 undslipningshastighed;3;4;5;6
 Undslipningshastighed;3
 undslippe;3
 ustabilitet;3
 Voila;6
 volumen;1;7
 væske;2;3;4;5;6;7
 væskefase;2;3;5