Eksamen i TERMISK FYSIKK 31.5.1991

Løsningsforslag

Oppgave 1

Sannsynligheten for å finne molekylet med energi E_n er

$$p_m = C\, e^{-E_n/kT}$$

ved temperatur T. Normeringskonstanten C er bestemt ved at $\sum p_m = 1$, dvs

$$p_m = \frac{e^{-E_n/kT}}{\sum_{m=0}^{\infty} e^{-E_n/kT}}$$

Med $E_m = h\nu(m+\frac{1}{2})$ blir summen en geometrisk rekke:

$$\sum_{m=0}^{\infty} e^{-h\nu m/kT} = 1/(1-e^{-h\nu/kT}),$$

som gir

$$p_m = (1-e^{-h\nu/kT})\, e^{-mh\nu/kT}$$

Brøkdelen eksiterte molekyler er

$$\sum_{m=1}^{\infty} p_n = 1 - p_0 = e^{-h\nu/kT}$$

Denne brøkdelen er > 0.1 for

$$h\nu/kT < \ln 10$$

$$kT > \frac{h\nu}{\ln 10} = \frac{0.3\,\text{eV}}{2.303} = 0.130\,\text{eV}$$

Da $kT = 11605\,\text{K} \cdot k = 1\,\text{eV}$, blir betingelsen

$$T > 11605\,\text{K} \cdot 0.130 \approx \underline{\underline{1510\,\text{K}}}$$

Oppgave 2

a) $Q_{ab} = \int_{V_a}^{V_b} p\,dV = \underline{mRT_V \ln \frac{V_b}{V_a}}$, da $p = \frac{mRT_V}{V}$ og $U =$ konst.

$Q_{bc} = m\,C_{mV}(T_k - T_V) = \underline{-\frac{5}{2} mR(T_V - T_k)}$

$Q_{cd} = \int_{V_b}^{V_a} p\,dV = \underline{mRT_k \ln \frac{V_a}{V_b}}$

$Q_{da} = m\,C_{mV}(T_V - T_k) = \underline{\frac{5}{2} mR(T_V - T_k)}$

$W_{ab} = Q_{ab} = \underline{mRT_V \ln \frac{V_b}{V_a}}$

$W_{bc} = \underline{0}$

$W_{cd} = Q_{cd} = \underline{-mRT_k \ln \frac{V_b}{V_a}}$

$W_{da} = \underline{0}$

b)

$$\eta = \frac{W_{ab}+W_{bc}+W_{cd}+W_{da}}{Q_{da}+Q_{ab}} = \frac{mR(T_V-T_k)\ln\frac{V_b}{V_a}}{\frac{5}{2}mR(T_V-T_k) + mRT_V \ln\frac{V_b}{V_a}}$$

$$\eta = \frac{\ln\frac{V_b}{V_a}}{\frac{5}{2} + \frac{T_V}{T_V-T_k}\ln\frac{V_b}{V_a}} = \frac{\ln 5}{2.5 + 2\cdot\ln 5} = \underline{\underline{0.28}}$$

c) Etter et omløp er gassen tilbake i samme tilstand, og entropien er en tilstandsfunksjon. Altså er $\Delta S_{gass} = 0$.

Det varme reservoar tilføres varmemengdene $-Q_{ab} - Q_{da}$, det kalde reservoar tilføres varmemengdene $-Q_{bc} - Q_{cd}$. Reservoarenes entropiendring er derfor

$$\Delta S_{res} = \frac{-Q_{ab}-Q_{da}}{T_V} + \frac{-Q_{bc}-Q_{cd}}{T_k}$$

Med uttrykkene under a innsatt fås

$$\Delta S_{res} = \frac{5}{2} mR(T_V - T_k)\left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_V}\right) \underline{\underline{> 0}}$$

Så universets entropiendring er positiv.

d) For en ideell gass er $C_{mp} - C_{mv} = R$,

så $$\gamma = \frac{2.5R + R}{2.5R} = \frac{7}{5} = \underline{\underline{1.4}}$$

Ved lave T der $C_{mv} = 1.5R$: Translasjonsfrihetsgrader

Ved høyere T der $C_{mv} = 2.5R$: Translasjon + rotasjon

Oppgave 3

a) $$U = \int_0^\infty d\nu \; \frac{8\pi h}{c^3} V \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Ved $\nu = \frac{kT}{h} \cdot x$: $$U = \frac{8\pi h}{c^3} V \cdot \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

Da integralet er $\pi^4/15$ blir

$\underline{\underline{U = aV \cdot T^4}}$, med $\underline{\underline{a = \frac{8\pi^5}{15} k^4 h^{-3} c^{-3}}}$

b) $C_V^{(stoff)} = \frac{3}{2} Nk$ og $C_V^{(stråling)} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 4aVT^3$

$$\xi = \frac{C_V^{(stoff)}}{C_V^{(stråling)}} = \frac{3}{8} \frac{k}{a} \cdot T^{-3} \cdot \frac{N}{V} = \frac{3}{8} \cdot \frac{1.38 \cdot 10^{-23}}{7.55 \cdot 10^{-16}} \cdot 3^{-3} \cdot 1 \simeq \underline{\underline{2.5 \cdot 10^{-10}}}$$

Oppgave 4

a) $$\mu^{\circ}_{\text{fast}}(T) = \mu_{\text{væske}}(T) = \mu^{\circ}_{v}(T) + kT \ln x_A \qquad (*)$$

Ved smeltepunktet T_A for rent A er

$$\mu^{\circ}_{\text{fast}}(T_A) = \mu^{\circ}_{v}(T_A), \qquad (**)$$

og μ° endrer seg med temperaturen som følger

$$\frac{\partial \mu^{\circ}}{\partial T} = \frac{1}{N}\left(\frac{\partial G^{\circ}}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{N} S^{\circ} = -s^{\circ} \cdot \frac{1}{N_A}$$

vha $(\partial G/\partial T)_p = -S$. Så

$$\mu^{\circ}_{\text{fast}}(T) = \mu^{\circ}_{\text{fast}}(T_A) - \int_{T_A}^{T} s^{\circ}_f(T')dT' \frac{1}{N_A}$$

og $$\mu^{\circ}_{v}(T) = \mu^{\circ}_{v}(T_A) - \int_{T_A}^{T} s^{\circ}_v(T')dT' \frac{1}{N_A}$$

Innsatt i $(*)$ og bruk av $(**)$ gir

$$-\int_{T_A}^{T} (s^{\circ}_f - s^{\circ}_v)\, dT' = N_A kT \ln x_A$$

eller $$x_A = e^{-\frac{1}{RT}\int_{T}^{T_A} (s^{\circ}_v(T') - s^{\circ}_f(T'))\, dT'}$$

b) Når $s^{\circ}_v - s^{\circ}_f$ er uavh. av T blir

$$x_A = e^{-\frac{T_A - T}{RT}(s^{\circ}_v - s^{\circ}_f)}$$

Ved smeltepunktet er $s^{\circ}_v - s^{\circ}_f = \dfrac{\text{smeltevarme pr. mol}}{T_A}$

Med N_A = Avogadros tall: $s^{\circ}_v - s^{\circ}_f = \dfrac{l_{sm}}{T_A}$

Innsatt og med $N_A k = R$:

$$x_A = e^{\frac{l_{sm}}{R}\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T}\right)}$$

c) Vi har $\ln x_A^{25°} = \frac{l_{sm}}{R}\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{298}\right)$

og $\ln x_A^{50°} = \frac{l_{sm}}{R}\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{323}\right)$

Med $x_A^{25°}$ og $x_A^{50°}$ kjende er dette 2 likninger for to ukjente, nemlig l_{sm} og T_A. Vi skal finne den siste og eliminerer l_{sm}:

$$\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{323}\right)\ln x_A^{25°} = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{298}\right)\ln x_A^{50°}$$

$$T_A = \frac{\ln x_A^{50°} - \ln x_A^{25°}}{\frac{\ln x_A^{50°}}{298} - \frac{\ln x_A^{25°}}{323}}$$

Så er det bare å finne molbrøkene:

55.5 g naftalen = $\frac{55.5}{128} = 0.434$ mol naftalen

155 g naftalen = $\frac{155}{128} = 1.21$ mol naftalen,

så $x_A^{25°} = \frac{0.434}{1+0.434} = 0.303$ og $x_A^{50°} = \frac{1.21}{1+1.21} = 0.548$

Innsatt fås $T_A = 353\,K = \underline{\underline{80°C}}$