

UNIVERSITETET I TRONDHEIM
NORGES TEKNISKE HØGSKOLE
INSTITUTT FOR FYSIKK

Faglig kontakt under eksamen:
P.C. Hemmer
Tlf. 4197

EKSAMEN I FAG 74305 TERMISK FYSIKK

Fredag 4.juni 1993

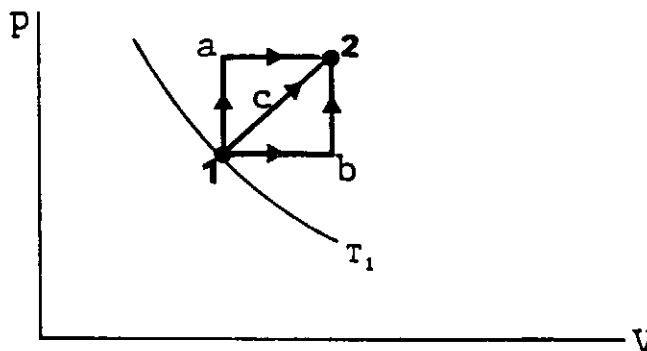
kl.0900-1500

Tillatte hjelpemidler: Rottmann: Mathematische Formelsammlung
Barnett and Cronin: Mathematical Formulae
Godkjent kalkulator

Endel formler og konstanter er gitt i eget vedlegg.

Oppgave 1

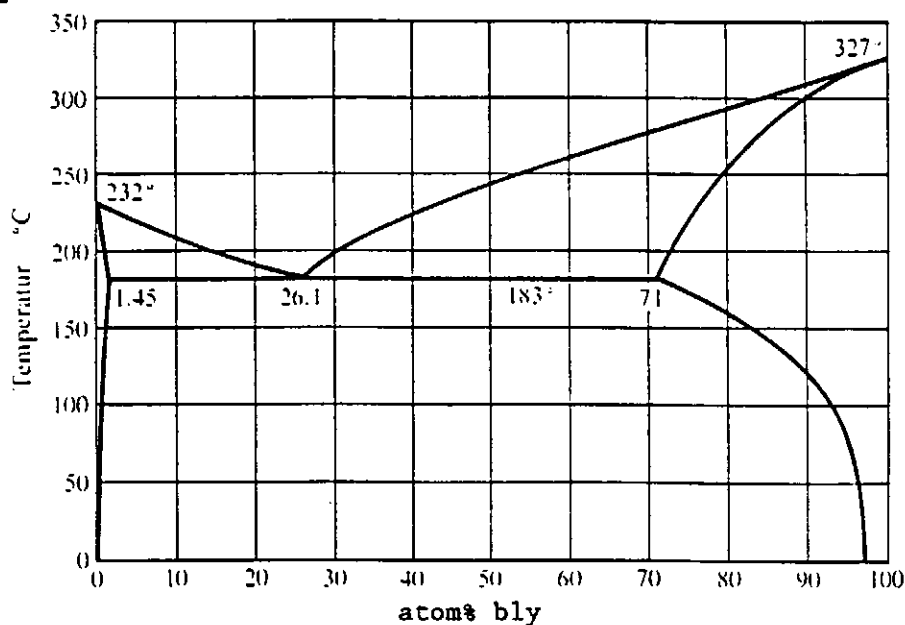
Ett mol av en ideell gass, med varmekapasitet C_V ved konstant volum, skal bringes ved reversible prosesser fra tilstand 1 med temperatur T_1 til tilstand 2 der både trykk og volum er 10% større enn i tilstand 1. Tre ulike prosesser skal undersøkes.



- Hvilken varmemengde Q_a (uttrykt ved C_V , R og T_1) må en tilføre gassen når en først bruker en isokor, deretter en isobar delprosess?
- Hvilken varmemengde Q_b (uttrykt ved C_V , R og T_1) må en tilføre gassen når en først bruker en isobar, deretter en isokor delprosess?

- c) Hvilken varmemengde Q_c (uttrykt ved C_V , R og T_1) må en tilføre gassen når en bruker veg c, der trykket er en lineær funksjon av volumet?
- d) Hva er varmekapasiteten C_c for gassen (uttrykt ved C_V og R) for prosess c ?
- e) Beregn gassens entropiendring ved de tre prosessene fra tilstand 1 til tilstand 2.
- f) Angi den omtrentlige verdi på C_V hvis gassen er oksygen (O_2) og temperaturen T_1 tilsvarer 10°C . Hvilke molekylære bevegelsestyper (frihetsgrader) bidrar til denne verdien for C_V ?

Oppgave 2



Som materiale for å lodde er legeringer av bly og tinn nyttige fordi de kan ha lavere smeltepunkt enn rent tinn som smelter ved 232°C . Ovenstående fasediagram viser faste og flytende faser av tinn-bly blandinger ved atmosfæretrykk. (Abcisseaksen viser prosentandelen blyatomer av totalt antall atomer.)

En flytende blanding med 50 atom% bly ved 350°C avkjøles til 150°C under atmosfæretrykk. Hva er sammensetningen av den faste fasen som først viser seg? Angi med omtrentlige kvantitative svar hva som er tilstede ved 250°C , 200°C og 150°C . Begrunnelse kreves ikke.

Oppgave 3

Ved romtemperatur T_0 er fast stoff A i likevekt med sin egen væske ved trykk p_0 . Det molare volum (volumet av ett mol rent A) er da V_A^f i fast fase og V_A^v i væskefasen ($V_A^v > V_A^f$).
Det tilsettes så litt væske B som ikke er oppløselig i den faste fasen. Molbrøken av B i væsken er x_B . Væsken forutsettes være en ideell blanding.

- Den nye likevekten innstiller seg ved et trykk p (fremdeles ved romtemperatur). Skriv ned likevektsbetingelsen som bestemmer (foreløpig ikke eksplisitt) sammenhengen mellom p og x_B .
- For små x_B vil trykkendringen $\Delta p = p - p_0$ være liten, og det kan utvikles til første orden i Δp . Beregn Δp for små x_B .

Oppgave 4

- En gass med n partikler pr. volumenhet er i termisk likevekt. Vis at antall partikkelstøt mot beholderveggen, pr. tids- og flateenhet, er gitt ved

$$\frac{n}{4} \langle v \rangle ,$$

der $\langle v \rangle$ er middelfarten ved den herskende temperatur.

- Beregn ut fra Maxwells fartfordeling $\langle v \rangle$ for partikler med masse m . Temperaturen er T .

Oppgave 5

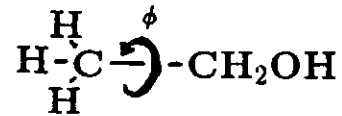
- Relasjonen

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

mellom middelenergi $\langle E \rangle$ og partisjonsfunksjon (tilstandssum) Z gjelder både klassisk og kvantemekanisk. Her er $\beta = 1/kT$. Bevis denne relasjonen i kvantemekanisk versjon.

Metylgruppen CH_3 i etanol

kan rotere fritt i forhold til resten av molekylet. Denne indre rotasjon (som ikke har noe med den romlige rotasjon av molekylet som helhet å gjøre), har den klassiske energifunksjonen



$$E = \frac{p_\phi^2}{2J},$$

der p_ϕ er dreieimpulsen og J et treghetsmoment. I det etterfølgende skal vi studere den indre rotasjon for et enkelt molekyl, frakoplet andre frihetsgrader, først klassisk, så kvantemekanisk.

b) Beregn den klassiske partisjonsfunksjon

$$Z_{\text{KL}} = \frac{1}{h} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\phi e^{-E/kT},$$

og den klassiske verdi for middelenergien $\langle E \rangle$ for den indre rotasjon. Hvilket bidrag gir dette til varmekapasiteten for et mol etanol?

c) Så skal vi behandle den indre rotasjon kvantemekanisk.

Energieigenverdiene for rotasjonen er

$$\frac{\hbar^2}{2J} m^2, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Til hver m -verdi svarer én eneste kvantemekanisk tilstand (slik at hvert energinivå bortsett fra grunntilstanden har degenerasjonsgrad 2).

Skriv opp et uttrykk for den kvantemekaniske partisjonsfunksjonen Z_{KV} , og argumenter for at ved lave temperaturer er Z_{KV} tilnærmet lik

$$Z_{\text{KV}} \approx 1 + 2e^{-\frac{\hbar^2}{2JkT}}.$$

Hva gir dette for den kvantemekaniske middelenergi $\langle E \rangle$ (for den indre rotasjon) ved lave temperaturer?

Hvilket bidrag, C_V^{ir} , til varmekapasiteten ved konstant volum for et mol etanol gir den indre rotasjon ved lave temperaturer?

- d) Ved høye temperaturer kan summasjonen i den kvantemekaniske partisjonsfunksjonen med god tilnærming erstattes med integrasjon,

$$\sum_{m=-\infty}^{+\infty} \rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} dm .$$

Beregn høytemperaturformen for Z_{KV} på denne måten, og sammenlikn med resultatet under punkt b).

- e) En mer presis høytemperaturutvikling av den kvantemekaniske partisjonsfunksjon for den indre rotasjon kan fås ved hjelp av den matematiske identitet

$$\sum_{m=-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha m^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{-\pi^2 n^2 / \alpha} ,$$

der α er en positiv konstant. La U^{ir} være bidraget fra den indre rotasjon til den indre energi for et mol etanol. Benytt denne identiteten til å vise at de to dominerende leddene for høye temperaturer er

$$U^{ir} \approx \frac{1}{2} RT \left[1 - 8\pi^2 J \hbar^{-2} kT e^{-2\pi^2 J \hbar^{-2} kT} \right] .$$

Undersøk tilslutt om varmekapasitetsbidraget for den indre rotasjon nærmer seg sin konstante høytemperaturverdi fra oversiden eller fra undersiden når T øker.

VEDLEGG

Noen av nedenforstående formler og konstanter kan vise seg nyttige.

Termodynamiske potensialer	$H = U + pV$
	$F = U - TS$
	$G = U + pV - TS$

En termodynamisk identitet:

$$dG = V dp - SdT + \sum_i \mu_i dN_i$$

Maxwells fartfordeling: $f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-mv^2/2kT}$

Avogadros tall: $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Boltzmanns konstant $k = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

Gasskonstanten $R = 8.314 \text{ J/Kmol}$

Plancks konstant $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$; $\hbar = h/2\pi$

1 atmosfære = $1.015 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$

*

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx = n! \quad ; \quad n! = n(n-1)! \quad ; \quad (\frac{1}{2})! = \frac{1}{2}\sqrt{\pi} .$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\pi/\alpha}$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 + \dots \quad \text{for små } x.$$