

Eksamen Termisk fysikk 4/6 1993. Løsningsforslag

Oppgave 1

Ved hjelp av tilstandslikningen for ideell gass beregner vi først temperaturene i punkt a og b:

$$\frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{p_2 V_2}{RT_2} \implies T_2 = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} T_1 = 1.21 T_1$$

$$T_a = p_2 \frac{V_1}{R} = \frac{RT_2 V_1}{V_2 R} = \frac{V_1}{V_2} T_2 = 1.1 T_1$$

$$T_b = p_1 \frac{V_2}{R} = \frac{RT_1 V_2}{V_1 R} = \frac{V_2}{V_1} T_1 = 1.1 T_1$$

Bevæpnet med disse temperaturene, og med at $C_p = C_v + R$ for en ideell gass, kan vi gå løs på de konkrete spørsmålene.

$$\text{a) } Q_a = C_v(T_a - T_1) + C_p(T_2 - T_a) = C_v(T_2 - T_1) + R(T_2 - T_a) = \underline{\underline{0.21C_v T_1 + 0.11RT_1}}$$

$$\text{b) } Q_b = C_p(T_b - T_1) + C_v(T_2 - T_b) = C_v(T_2 - T_1) + R(T_b - T_1) = \underline{\underline{0.21C_v T_1 + 0.10RT_1}}$$

Kommentar: Alternativt kan en benytte første hovedsetning (som i c):

$$Q = \Delta U + W = C_v(T_2 - T_1) + \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV.$$

c) Trykket langs veg c må være direkte proporsjonalt med volumet siden sammenhengen er lineær, og siden 10% økning i volumet tilsvarer 10% økning i trykket. Dvs $p = (p_1/V_1)V$. La oss beregne hvor meget varme $Q(T)$ vi må tilføre for å heve temperaturen fra T_1 til T langs veg c:

$$Q(T) = \int_{V_1}^V p dV + U(T) - U(T_1) = \frac{p_1}{V_1} \int_{V_1}^V V dV + C_v(T - T_1) = \frac{p_1}{V_1} \frac{V^2 - V_1^2}{2} + C_v(T - T_1).$$

Da $pV/RT = p_1 V_1/RT_1$ og $p = p_1 V/V_1$ fås $V^2/T = V_1^2/T_1$, som innsatt i uttrykket for $Q(T)$ gir

$$Q(T) = \frac{p_1 V_1}{2} \left(\frac{T}{T_1} - 1 \right) + C_v(T - T_1) = (C_v + \frac{1}{2}R)(T - T_1).$$

Ved å sette $T = T_2 = 1.21 T_1$ får vi $Q_c = Q(T_2)$:

$$Q_c = \underline{\underline{0.21C_v T_1 + 0.105RT_1}}$$

Kommentar: Arbeidet langs veg c, som er arealet under $p(V)$ -kurven, ligger midt mellom arbeidene langs veg a og langs veg b, og indreenergi-endringen er den samme i alle tre tilfellene. Av første hovedsetning følger da at Q_c er det aritmetiske middel av Q_a og Q_b .

d) Varmekapasiteten langs veg c er også umiddelbar bestemt av $Q(T)$:

$$C_c = \frac{dQ(T)}{dT} = \underline{\underline{C_V + \frac{1}{2}R}}$$

e) Da entropien er en tilstandsfunksjon, er entropiendringen uavhengig av vegen fra tilstand 1 til tilstand 2:

$$\Delta S_a = \Delta S_b = \Delta S_c.$$

Det er enklest å beregne ΔS_c :

$$\Delta S_c = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{C_c dT}{T} = C_c \ln \frac{T_2}{T_1} = C_c \ln 1.21 = \underline{\underline{0.190C_V + 0.095R}}$$

f) For oksygen omkring romtemperatur er for et mol $C_V \approx 2.5R$. Bevegelsestypene av de toatomige oksygenmolekylene som bidrar er translasjon (med 1.5 R pr. mol) og rotasjon (med R pr. mol).

Oppgave 2

Sammensetningen av den første faste fase som viser seg er 78% Pb, 22% Sn.

250°C: Homogen væskefase (50%Pb, 50%Sn)

200°C: En væskefase (30%Pb, 70%Sn)+en fast fase (73%Pb, 27%Sn)

150°C: To faste faser, sammensetninger (1%Pb, 99%Sn) og (83%Pb, 17%Sn).

Kommentar: Ovenstående besvarer kvantitativt *hva* som er tilstede. Vha vektstangregelen kan en også finne hvor *meget* som er tilstede av hver fase ved de to laveste temperaturene, men dette var det ikke spurt om.

Oppgave 3

a) Stoff A kan være tilstede i begge faser, og likevekt innstiller seg slik at

$$\mu_A^{fast}(p, T_0) = \mu_A^{væske}(p, T_0, x_A).$$

Da væskeblandingen er ideell, og den faste fasen ren (indikert med øvre indeks null), kan dette skrives

$$\underline{\underline{\mu_A^{0,fast}(p, T_0) = \mu_A^{0,væske}(p, T_0) + kT_0 \ln(1 - x_B)}}$$

b) Ved trykket p_0 er

$$\mu_A^{0,fast}(p_0, T_0) = \mu_A^{0,væske}(p_0, T_0).$$

Vi kan derfor skrive likevektsbetingelsen i punkt a) som

$$\mu_A^{0,fast}(p_0 + \Delta p, T_0) - \mu_A^{0,fast}(p_0, T_0) = \mu_A^{0,v\ae ske}(p_0 + \Delta p, T_0) - \mu_A^{0,v\ae ske}(p_0, T_0) + kT_0 \ln(1 - x_B)$$

Til første orden i Δp er

$$\mu^0(p + \Delta p, T) = \mu^0(p, T) + \Delta p \frac{\partial \mu^0(p, T)}{\partial p},$$

der vi trenger (for det rene stoffet A) at

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{N} = \frac{V_A}{N_A}$$

I siste ledd har vi skrevet ut volum pr. partikkel for ett mol. Ved innsetting får vi

$$\Delta p (V_A^f - V_A^v) = N_A k T_0 \ln(1 - x_B) = RT_0 \ln(1 - x_B) \simeq -RT_0 x_B,$$

ved også å utvikle logaritmen til første orden i x_B . Altså

$$\Delta p = \frac{RT_0}{\underline{\underline{V_A^v - V_A^f}}} x_B.$$

Oppgave 4

a) Legg z -aksen vinkelrett på en vegg med areal A , slik at gassen er i $z < 0$. Gassmolekyler med positiv hastighetskomponent v_z vil treffe veggen i løpet av et lite tidsrom Δt dersom de er nærmere veggen enn $v_z \Delta t$. I løpet av tida Δt vil derfor et midlere antall partikler lik

$$n A \Delta t \langle v_z \rangle_+$$

treffe veggen. I hastighetsmidlet $\langle v_z \rangle_+$ tas bare *positive* v_z med. Antall støt pr. tids- og flate-enhet er derfor

$$n \langle v_z \rangle_+$$

Middelverdien kan en enten beregne fra komponentfordelingen $g(v_z) = \sqrt{m/2\pi kT} e^{-mv_z^2/2kT}$, eller ved å sette $v_z = v \cos \vartheta$, og integrere vinkelen over en halvkule med isotrop vinkelfordeling:

$$\langle \cos \vartheta \rangle_+ = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi/2} \cos \vartheta 2\pi \sin \vartheta d\vartheta = \frac{1}{4}$$

Det gir støttallet pr. tids- og flate-enhet lik

$$\underline{\underline{\frac{n}{4} \langle v \rangle.}}$$

b)

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^3 e^{-mv^2/2kT} dv$$

Vha ny variabel $x = mv^2/2kT$, $dx = (m/kT)v dv$, fås

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} 2 \left(\frac{kT}{m} \right)^2 \int_0^{\infty} x e^{-x} dx.$$

Integralet er 1 og vi får

$$\langle v \rangle = \underline{\underline{\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}}}$$

Oppgave 5

a) I kvantestatistikk opptrer tilstand n med sannsynlighet $p_n = Z^{-1} e^{-\beta E_n}$, og $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$. Det gir

$$\langle E \rangle = \sum_n E_n p_n = Z^{-1} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_n e^{-\beta E_n} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \underline{\underline{-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z}}$$

b)

$$Z_{KL} = \frac{1}{h} 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p_\phi^2/2JkT} dp_\phi = \underline{\underline{\frac{1}{h} \sqrt{2\pi JkT}}}$$

Formelen i punkt a) gir den klassiske verdi for middelenergien for den indre rotasjon:

$$\langle E \rangle_{KL} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{KL} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{1}{2} \ln \beta + \text{konstant} \right) = \frac{1}{2\beta} = \underline{\underline{\frac{1}{2} kT}}$$

For et mol tilsvarende dette et bidrag $U_{KL} = N_A \langle E \rangle_{KL} = \frac{1}{2} RT$ til den indre energi. Det tilsvarende varmekapasitetsbidrag blir

$$C_{KL}^{ir} = \frac{\partial U_{KL}}{\partial T} = \underline{\underline{\frac{1}{2} R}}$$

c) Den kvantemekaniske partisjonsfunksjonen $Z = \sum e^{-\beta E_n}$ er

$$Z_{KV} = \underline{\underline{\sum_{m=-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha m^2}}}$$

med

$$\alpha \equiv \frac{\hbar^2}{2JkT}$$

Ved lave temperaturer er α meget stor og $e^{-\alpha}$ meget liten. I summen vil leddet med $m = 0$ dominere, og de to leddene med $m = -1$ og $+1$ være de neststørste:

$$Z_{KV} \simeq 1 + 2e^{-\alpha} = \underline{\underline{1 + 2e^{-\beta\hbar^2/2J}}}$$

Det er ikke nok å beholde bare 1-tallet, fordi det alene gir $\ln Z = 0$. Det dominerende leddet i $\ln Z$ fås ved å bruke at $\ln(1 + \epsilon) \simeq \epsilon$ til første orden i ϵ :

$$\ln Z_{KV} \simeq 2e^{-\beta\hbar^2/2J}$$

Middelenegien ved en lav temperatur T følger vha formelen i punkt a):

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z_{KV}}{\partial \beta} \simeq \underline{\underline{\frac{\hbar^2}{J} e^{-\hbar^2/2JkT}}}$$

Tilslutt lavtemperaturbidraget fra den indre rotasjon til den molare varmekapasiteten:

$$C_{KV}^{ir}(T) = N_A \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \simeq \underline{\underline{\frac{R}{2} \left(\frac{\hbar^2}{JkT} \right)^2 e^{-\hbar^2/2JkT}}}$$

d) Integrasjon i stedet for summasjon gir

$$Z_{KV} \simeq \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha m^2} dm = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \underline{\underline{\sqrt{\frac{2\pi JkT}{\hbar^2}}}}$$

Vi ser at denne framgangsmåten, som er god ved høye temperaturer (små α) der summanden endrer seg lite fra en m -verdi til den neste, gir det klassiske resultat vi fant under punkt b).

e) Ved høye temperaturer er α , og dermed $e^{-\pi^2/\alpha}$, en liten størrelse, og i utviklingen $\sum_n e^{-n^2\pi^2/\alpha}$ tar vi bare med de dominerende ledd ($n = 0, n = \pm 1$):

$$Z_{KV} \simeq \sqrt{\frac{2\pi JkT}{\hbar^2}} \left[1 + 2e^{-2\pi^2 JkT/\hbar^2} \right].$$

Dette er resultatet i punkt d), pluss en korleksjon. Vi får

$$\ln Z_{KV} \simeq \frac{1}{2} \ln(2\pi J/\hbar^2) - \frac{1}{2} \ln \beta + 2e^{-2\pi^2 J/\hbar^2 \beta}.$$

Vi har brukt $\ln(1 + \epsilon) \simeq \epsilon$ i siste ledd. Igjen er middelenegien gitt ved derivasjon mhp β , og vi får følgende høytemperaturuttrykk:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{KV} \simeq \frac{1}{2\beta} - \frac{4\pi^2 J}{\hbar^2 \beta^2} e^{-2\pi^2 J/\hbar^2 \beta}$$

For et mol tilsvarende dette følgende bidrag til den indre energi:

$$U^{ir} = N_A \langle E \rangle \simeq \frac{1}{2}RT - \frac{4\pi^2 JkRT^2}{h^2} e^{-2\pi^2 JkT/h^2}.$$

Varmekapasiteten er helningen på kurven $U^{ir}(T)$. Første ledd er en lineær funksjon av T . Siden siste ledd er *negativt* og går mot null for $T \rightarrow +\infty$ vil kurven for store T ha *større* stigning enn den rette linje $\frac{1}{2}RT$. Varmekapasiteten vil derfor gå mot grenseverdien $\frac{1}{2}R$ fra oversiden.

Dette kan naturligvis også vises ved beregning. En finner følgende høytemperaturform:

$$C_{KV}^{ir}(T) = \frac{\partial U^{ir}}{\partial T} \simeq \frac{1}{2}R + 8R \left[-\frac{\pi^2 JkT}{h^2} + \left(\frac{\pi^2 JkT}{h^2} \right)^2 \right] e^{-2\pi^2 JkT/h^2} \simeq \frac{R}{2} \left[1 + \left(\frac{4\pi^2 JkT}{h^2} \right)^2 e^{-2\pi^2 JkT/h^2} \right].$$

Leddene som er sløffet er meget mindre enn de andre leddene ved høye temperaturer.

Det dominerende leddet er den klassiske verdien $R/2$, og dette er også grenseverdien når $T \rightarrow \infty$. Vi ser at korreksjonsleddet til dette er *positivt*, som viser at varmekapasiteten er $> R/2$ ved høye T og nærmer seg grenseverdien $R/2$ ovenfra.

Kommentar:

