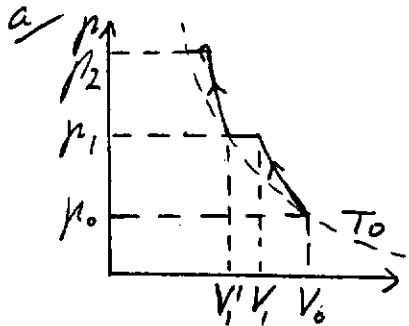


Forslag til løsning.

Oppgave 1.



Ved reversibel adiabatisk prosess gjelder  $pV^\gamma = p_0V_0^\gamma$  (for ideell gass). La  $V_1$  være sluttvolumet ved den adiabatiske prosessen i trinn 1 og la  $V_1'$  være sluttvolumet ved avkjølingen i trinn 2.

Arbeidet i 1. trinn blir dermed (tilført arbeid)

$$W_1 = \int_{V_0}^{V_1} p dV = p_0 \int_{V_0}^{V_1} \left(\frac{V_0}{V}\right)^\gamma dV = \frac{p_0 V_0}{\gamma-1} \left[ \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{\gamma-1} - 1 \right]$$

$$\frac{p_0 V_0}{\gamma-1} \left[ \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{\gamma-1} - 1 \right] = \frac{p_0 V_0}{\gamma-1} \left[ \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^\alpha - 1 \right]$$

der  $\alpha = \frac{\gamma-1}{\gamma}$ . Fra adiabatlikningen er her benyttet at  $V_0/V_1 = (p_1/p_0)^{1/\gamma}$ .

Arbeidet i 2. trinn blir så

$$W_2 = \int_{V_1'}^{V_1} p dV = p_1 (V_1 - V_1')$$

For ideell gass ved konstant  $T = T_0$  gjelder

$$p_1 V_1' = p_0 V_0$$

Dette og bruk av adiabatlikningen  $p_1 V_1^\gamma = p_0 V_0^\gamma$  gi

$$W_2 = p_1 V_0 \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{1/\gamma} - p_0 V_0 = p_0 V_0 \left[ \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^\alpha - 1 \right]$$

slik at samlet arbeid i de 2 trinnene blir

$$W_{12} = W_1 + W_2 = \frac{p_0 V_0}{\alpha} \left[ \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^\alpha - 1 \right]$$

For 3. og 4. trinn finner en tilsvarende ved å erstatte  $p_0$  med  $p_1$  og  $p_1$  med  $p_2$

$$W_{34} = W_3 + W_4 = \frac{p_0 V_0}{\alpha} \left[ \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^\alpha - 1 \right]$$

når en tar hensyn til at  $p_0 V_0 = p_0 V_1'$  (isotern). Samlet arbeid blir

$$W = W_{12} + W_{34} = \frac{p_0 V_0}{\alpha} \left[ \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^\alpha + \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^\alpha - 2 \right]$$

med  $\alpha = \frac{\gamma}{\gamma-1}$ .

Størrelsen på  $p_1$  som gir et arbeid som mulig finnes ved å derivere m.h.p.  $p_1$ .

$$\frac{dW}{dp_1} = p_0 V_0 \frac{1}{p_1} \left[ \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^\alpha - \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^\alpha \right] = 0$$

$$\text{eller } \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^\alpha = \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^\alpha$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{p_1}{p_0}$$

$$p_1^2 = p_0 p_2$$

$$p_1 = \sqrt{p_0 p_2}$$

(3)

b) Benytter her den termodynamiske identitet

$$Tds = dU + p dV$$

Ved å innføre Helmholtz fri energi finnes

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - Tds - SdT$$

som ved eliminering av  $dU$  gir

$$dF = -SdT - p dV$$

Av denne følger

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad \text{og} \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

Ved å derivere 2 ganger finner en følgende

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \quad \text{og} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}$$

eller

$$\underline{\underline{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}}$$

## Oppgave 2.

a) 1. hovedsetning sier at varme er en form for energi. (evt energitransport p.g.a. temperaturforskjeller, smk. kompendium.)

Den ene versjonen av 2. hovedsetning sier at varme ikke kan omdannes til arbeid, som i neste resultat. Den andre versjonen sier at varme ikke kan gå fra kaldt til varmere sted som neste resultat.

3. hovedsetning sier at ved  $T=0$  er entropien uendret ved endringer av andre parametre. (Vanligvis er  $S=0$  ved  $T=0$ .)

Ideell gass er ikke i samsvar med 3. hovedsetning da  $S$  ikke går mot et konstant når  $T \rightarrow 0$ . (Dvs.  $S$  er ikke uavhengig av  $V$ . Dermed  $C_V = \text{konst} \neq 0$  vil også  $S \rightarrow -\infty$  når  $T \rightarrow 0$ .) Dette skyldes at ideell gass er basert på klassisk mekanikk helt ned til  $T=0$ . (Den 3. hovedsetning henger sammen med kvantisering som blir dominerende ved  $T=0$ .)

b) Partisjonsfunksjonen er gitt ved

$$Z_1 = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

der  $E_n$  er energiene til de enkelte kvantetilstandene. Sannsynligheten for en gitt tilstand er da

$$w_n = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta E_n} \quad (\sum_n w_n = 1)$$

Middlere energi blir dermed

$$U = \langle E \rangle = \sum_n E_n w_n = \frac{1}{Z_1} \left( \sum_n E_n e^{-\beta E_n} \right) \\ = -\frac{1}{Z_1} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \sum_n e^{-\beta E_n} \right) = -\frac{1}{Z_1} \frac{\partial}{\partial \beta} Z_1 = \underline{\underline{-\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z_1)}}$$

c) Entropien ved  $T=0$  og  $T \rightarrow \infty$  kan her bestemmes ved å bruke Boltzmanns prinsipp

$$S = k \ln W \quad (\text{evt } S = -k \sum_i x_i \ln x_i)$$

der  $W$  er antall mikrotilstander forenlig med den gitte energi. Ved  $T=0$  er systemet i laveste energitilstand. For hver partikkel gir dette  $g_1 = 2$  muligheter, ialt  $W = 2^N$  mikrotilstander for  $N$  partikler. Pos. ved  $T=0$

$$S = k \ln 2^N = \underline{Nk \ln 2}$$

For høye  $T$  vil det være samme sannsynlighet for alle tilstander da differensen  $\epsilon_2 - \epsilon_1$  kan negliseres. Med  $g_1 + g_2 = 8$  tilstander for hver partikkel gir dette  $W = (g_1 + g_2)^N = 8^N$  eller ( $T \rightarrow \infty$ )

$$S = k \ln(8^N) = Nk \ln 8 = \underline{3Nk \ln 2}$$

Videre finner vi  $sa$  (uavh. partikler)

$$Z_1 = (g_1 e^{-\beta \epsilon_1} + g_2 e^{-\beta \epsilon_2})^N = [2(e^{-\beta \epsilon_1} + 3e^{-\beta \epsilon_2})]^N$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z_1) = N \frac{\epsilon_1 e^{-\beta \epsilon_1} + 3\epsilon_2 e^{-\beta \epsilon_2}}{e^{-\beta \epsilon_1} + 3e^{-\beta \epsilon_2}} =$$

$$N \left[ \epsilon_1 + (\epsilon_2 - \epsilon_1) \frac{3\epsilon_2 e^{-\beta(\epsilon_2 - \epsilon_1)}}{1 + 3e^{-\beta(\epsilon_2 - \epsilon_1)}} \right]$$

### Oppgave 3.

a) I likevekt er temperatur, trykk og kjemiske potensial konstante over systemet. I det gitte uttrykket er  $R$  gasskonstanten (for 1 mol),  $T$  er temperaturen,  $L$  er fordampingsvarmen (for 1 mol), og  $x$  er molbrøken til det oppløste stoffet.

b) Ved kokepunktet vil væske være i likevekt med damp. Det kjemiske potensialet for oppløsningsmidlet er da det samme både i væskefasen og gassfasen. Med fornyet løselighet kan en da anta ideell blanding for oppløsningsmidlet. Det kjemiske potensialet i væske- og gassfasen blir da henholdsvis

$$\mu_v(p_0, T) = \mu_v^0(p_0, T) + kT \ln x$$

$$\mu_g(p_0, T) = \mu_g^0(p_0, T) + kT \ln x'$$

Her er  $x = 1 - \sum x_s$  og  $x' = 1 - \sum x'_s$  der  $x_s$  og  $x'_s$  er molbrøkene av oppløste stoffer i henholdsvis væske og gassfase.

Likevekt er nå bestemt av

$$\mu_v(p_0, T) = \mu_g(p_0, T)$$

For oppløsningsmidlet alene er likevekten bestemt av

$$\mu_v^0(p_0, T_0) = \mu_g^0(p_0, T_0)$$

Utvikler nå om temperaturen  $T_0$  og setter  $\Delta T = T - T_0$  ⑦

$$\mu^0(p_0, T) = \mu^0(p_0, T_0) + \frac{\partial \mu^0}{\partial T} \Delta T + \dots = \mu^0(p_0, T_0) - s \Delta T$$

der  $s$  er entropi pr. partikkel,  $s = -\frac{\partial \mu^0}{\partial T} = -\frac{1}{N} \frac{\partial G^0}{\partial T}$

=  $-s'/N$ . Innsatt i likevektsbetingelsen finnes dermed

$$-s \Delta T + kT \ln x = -s' \Delta T + kT \ln x'$$

som gir kokepunktendringen

$$\Delta T = \frac{kT}{s' - s} (\ln x - \ln x') \approx \frac{RT^2}{L} \left( \sum_s x_s - \sum_{s'} x_{s'} \right)$$

for små  $x_s$  og  $x_{s'}$ . Fordampingsvarmen for én partikkel er  $(s' - s)T$ , og for ett mol er denne  $L = (s' - s)T N_A$  der  $N_A$  er Avogadros tall. Videre er  $R = N_A k$  der  $k$  er Boltzmanns konstant.

☞ Molbrøk av oppløst stoff

$$x = \frac{\Delta T \cdot L}{RT^2} = \frac{0,20 \cdot 4 \cdot 10^4}{8,32 \cdot (373)^2} = \underline{0,0069}$$

Antall mol  $H_2O$ :  $n_{H_2O} = \frac{1000g}{18g/mol} = \underline{55,6 \text{ mol}}$

Antall mol oppløst stoff  $n_2$  er slik at

$$x = \frac{n}{n_{H_2O} + n} \approx \frac{n}{n_{H_2O}} \text{ eller } n = x \cdot n_{H_2O} = \underline{0,38 \text{ mol}}$$

Velet pr. mol:  $\frac{110g}{0,38 \text{ mol}} \approx \underline{290 \text{ g/mol}}$

Dvs. molvektvekten av oppløst stoff er ca 290.

### Oppgave 4.

a) Med vakuum mellom platene vil varme-strømmen pr. flateenhet i hver retning være gitt ved Stefan-Boltzmanns lov. Nettostrømmen blir så differensen mellom disse to strømmen

$$j_v = \sigma [(T + \Delta T)^4 - T^4] = 4\sigma T^3 \Delta T + \dots$$

når  $\Delta T$  er liten. Med hule mellom platene vil varmestømmen bli

$$j_k = |-k \nabla T| = \kappa \frac{\Delta T}{d}$$

Likhet  $j_v = j_k$  medfører følgende

$$d = \frac{\kappa}{4\sigma T^3} = \frac{0,04 \text{ m}}{4 \cdot 5,67 \cdot 10^{-8} (293)^3} = 0,0070 \text{ m} = \underline{7,0 \text{ mm}}$$

b) Energitetthet av stråling som synlig lys

$$u_s = \int_{\nu_0}^{\infty} u(\nu, T) d\nu$$

TruPPER ny integrasjonsvariabel

$$x = \frac{h\nu}{kT} \quad dx = \frac{h}{kT} d\nu$$

slik at integralet blir

$$u_s = \frac{60}{\pi^4} \frac{\sigma}{c} T^4 \int_{x_0}^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

der  $x_0 = \frac{h\nu_0}{kT} = \frac{hc}{kT \lambda_0} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 2450 \cdot 7 \cdot 10^{-7}} = \underline{8,40}$

Med  $e^x \gg 1$  ( $x \geq x_0$ ) forenkles integralet slik at

$$u_s = \frac{60}{\pi^4} \frac{\sigma}{c} T^4 \int_{x_0}^{\infty} I_3(x) = \frac{60}{\pi^4} \frac{\sigma}{c} T^4 [-I_3(x_0)] \quad (9)$$

der

$$I_3(x) = \int x^3 e^{-x} dx = -(x^3 + 3x^2 + 6x + 1) e^{-x}$$

när den ovanstående rekursionsformeln benyttes.

Ut från Stefan-Boltzmanns lag är den totala energi tetheten

$$u = 4 \frac{1}{c} j = 4 \frac{\sigma}{c} T^4$$

En tredjedelen synligt lys blir följeligen

$$\eta = \frac{u_s}{u} = \frac{15}{\pi^4} [-I_3(x_0)] = \underline{0,030} \text{ (dvs. 3,0\%)}$$

när verdien  $x_0 = 8,40$  sättes in i  $I_3(x_0)$ .

$$-I_3(x_0) = 0,224 \cdot 10^{-3} \cdot 8,61 = 0,193$$