

Kontinuasjonsøvelse i fag ①
74305, Termisk fysikk den 3/8-94.

Forslag til løsning.

Oppgave 1.

a) Den termodynamiske identitet er
 $T ds = dU + p dV$

Nå er videre $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$
som innsett gir

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right) dV$$

Da S er tilstandsfunksjon vil dS være totalt differensial og vi finner

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right] = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Da disse 2 uttrykkene må være like hverandre får vi følgende

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

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

b) For å bestemme indre energi U benyttes
 $dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$, $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

Resultatet fra pkt. a) benyttes til å bestemme
 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ og Van der Waals tilstandslikning
benyttes i tillegg.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{R}{V-b} - p = \frac{a}{V^2}$$

$$\text{eller } dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV$$

Integrering gir så

$$U = f(T) - \frac{a}{V} = \underline{\underline{C_V T - \frac{a}{V}}} \text{ (+konst)}$$

($f(T)$ er integrasjonskonstant ved integrering
m. h. p. V)

Entropien bestemmes ved å sette inn
resultatet fra pkt. a) i den termodynamiske
identitet

$$dS = \frac{1}{T} C_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV =$$

$$\frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV$$

Integrering gir så

$$S = f(T) + R \ln(V-b) = C_V \ln T + R \ln(V-b) + K$$

Integrasjonskonstanten K bestemmes ved at
 $S = S_0$ ved $T = T_0$ og $V = V_0$

$$\underline{\underline{S = C_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R \ln\left(\frac{V-b}{V_0-b}\right) + S_0}}$$

c/ Benytter tilstandsligningen til å bestemme $(\partial V/\partial T)_p$

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV =$$

$$\frac{R}{V-b} dT - \left(\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}\right) dV$$

Dette gir ($dp=0$)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{V-b} \left[\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}\right]^{-1}$$

og dermed

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{R}{V-b}\right)^2 \left[\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}\right]^{-1}$$

$$= \frac{R}{1 - \frac{2a}{V^3} \frac{(V-b)^2}{RT}}$$

d/ Når gassen presses gjennom en porøs plugg er entalpien bevart. For Van der Waals gassen er denne

$$H = U + pV = C_v T - \frac{a}{V} + \frac{RTV}{V-b} - \frac{a}{V^2} V$$

$$= (C_v + R \frac{V}{V-b}) T - \frac{2a}{V}$$

Med $H_s = H_0$ bestemmes nå slutttemperatur T_s av ($V_s = \infty$)

$$(C_v + R) T_s = (C_v + R + R \frac{b}{V_0 - b}) T_0 - \frac{2a}{V_0}$$

$$\frac{5}{2} R T_s = \left(\frac{5}{2} + \frac{b}{V_0 - b}\right) R T_0 - \frac{2a}{V_0}$$

$$T_s = \left(1 + \frac{2}{5} \frac{b}{V_0 - b}\right) T_0 - \frac{2a}{R V_0} \frac{2}{5} =$$

$$\left(1 + \frac{2}{5} \frac{1}{5-1}\right) \frac{a}{2Rb} - \frac{2a}{5Rb} \frac{2}{5} = \left[\left(1 + \frac{1}{10}\right) \frac{1}{2} - \frac{4}{25}\right] \frac{a}{Rb}$$

$$= \underline{\underline{0,39 \frac{a}{Rb}}}$$

Oppgave 2.

Ved faseovergang er p og T de samme i begge fasene. Benytter termodynamiske identitet

$$Tds = dU + p dV$$

og innfører Gibbs fri energi $G = U - TS + pV$ som differensiert gir

$$dG = dU - Tds - SdT + pdV + Vdp$$

Eliminerer så dU i den termodynamiske identitet og får

$$dG = -SdT + Vdp$$

Ved faseovergang $dT=0$ og $dp=0$ som medfører at også $dG=0$, dvs. G er den samme i begge fasene. For hver av fasene har vi da følgende

$$dG_g = -S_g dT + V_g dp$$

$$dG_v = -S_v dT + V_v dp$$

der indeksene g og v indikerer hver av de 2 fasene, f.eks. gass og væskefase. Ved å trekke likningene fra hverandre finner en så

$$0 = dG_g - dG_v = -(S_g - S_v) dT + (V_g - V_v) dp$$

eller

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_g - S_v}{V_g - V_v}$$

Ved faseovergang tilføres varmemengden

$$L = T(S_g - S_v)$$

der L er den latente varmen. Med dette innsett finnes Clausius-Clapeyrons likning

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_g - V_v)}$$

b/

Før "fordampning" har ikke partiklene noen energi (dvs. de sitter i veggene som tette partikler uten energi). Etter fordampningen har de indre energi

$$U = uV$$

Ved ekspansjon til volumet V utføres et arbeid $W = pV$. Fordampingsvarmen blir følgelig

$$L = Q = U + W = (u + p)V$$

Ved å sette inn i Clausius-Clapeyrons likning finner en så ($V_g = V$, $V_v = 0$),

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{TV} = \frac{4pV}{TV} = \frac{4p}{T}$$

når $u = 3p$ benyttes. Integrering gir så $p = p(T)$

$$\frac{dp}{p} = \frac{4}{T} dT$$

$$\ln p = 4 \ln T + \text{konst}$$

$$\underline{p = a T^4} \quad (a = \text{konst})$$

Oppgave 3.

Ved diffusjon er partikkelstrømteiteten

$$\vec{j} = -D \nabla n$$

der n er tettheten av partikler. Utenfor røret er tettheten av H_2O partikler lik 0 slik at i vårt tilfelle blir

$$|\nabla n| = \frac{n_0}{L}$$

der n_0 er tettheten i bunnen av røret. Total partikkelstrøm blir så

$$I = jA = DA n_0 / L$$

Vi trenger nå det totale antallet partikler.

7
Dette antallet er

$$N = \frac{m}{M_{H_2O}} N_A$$

der M_{H_2O} er molekylvekt til H_2O ($M_{H_2O} = 18g$),
og N_A er Avogadros tall. Tettheten n_0
er bestemt av likningen for ideell gass

$$pV = NkT$$

$$n_0 = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT}$$

slik at

$$F = D \frac{A}{L} \frac{p}{kT}$$

Tiden det tar før alt er tørket bort
blir følgende ($R = N_A k$, $T \approx 20^\circ C$)

$$t = \frac{N}{F} = \frac{m}{M_{H_2O}} N_A \frac{LkT}{DAp} = \frac{mRTL}{M_{H_2O}DAp}$$

$$\frac{0,1 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 293 \cdot 0,1}{18 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-4} \cdot \frac{20}{760} 10^5} s = \underline{\underline{2,6 \cdot 10^5 s}}$$
$$= \underline{\underline{3,0 \text{ døgn}}}$$

8
Oppgave 4.

Hastighetsfordelingen vil være en Boltzmann-faktor i den kinetiske energien, dvs.

$$f(v) = C e^{-E/kT} = \underline{\underline{C e^{-\frac{mv^2}{2kT}}}}$$

der C er en konstant bestemt av normeringen ($\int f(v) d\vec{v} = 1$).

Antall partikler som kommer ut av et lite hull i en vegg vil være proporsjonal med tetthet og hastighet. Den relative andel med hastighet v innenfor et intervall dv er følgende

$$F(v) d\vec{v} = K v f(v) dv$$

der K er normeringskonstant slik at

$$1 = \int F(v) d\vec{v} = K \int v f(v) dv$$

Middlere energi for partikler som unnskipper blir nå følgende

$$E = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \int v^2 F(v) dv =$$

$$\frac{1}{2} m K \int v^3 f(v) dv = \frac{1}{2} m K \cdot 4\pi \int v^5 f(v) dv.$$

Da $-\frac{m}{kT} v f(v) = \frac{d}{dv} f(v)$ kan delvis integrasjon benyttes, og vi finner

$$E = \frac{1}{2} m K \cdot 4\pi \cdot \frac{kT}{m} \left(\int_0^\infty 1 - v^2 f(v) + 4 \int v^3 f(v) dv \right) =$$

$$= 2kT K \int v f(v) d\vec{v} = \underline{\underline{2kT}}$$

når normeringen $K \int v f(v) d\vec{v}$ benyttes.