Eksamen i fag 74306 (1)
Termisk fysikk, 24/5 - 96.

Forslag til Løsning.

Oppgave 1.

a) Utført arbeid er gitt ved:

$$W_{ab} = \int_{V_a}^{V_b} p\,dV = \int_{V_a}^{V_b} \left(\frac{RT_2}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) dV =$$

$$\Big[RT_2 \ln(V-b) + \frac{a}{V}\Big]_{V_a}^{V_b} = \underline{\underline{RT_2 \ln\left(\frac{V_b-b}{V_a-b}\right) + a\left(\frac{1}{V_b} - \frac{1}{V_a}\right)}}$$

Den tilførte varme er lik endring i indre energi pluss utført arbeid (1. hovedsetning)

$$Q_{ab} = \Delta U_{ab} + W_{ab} = U_a - U_b + W_{ab} = \underline{\underline{RT_2 \ln \frac{V_b-b}{V_a-b}}}$$

(der $U_x = C_v T_2 - \frac{a}{V_x}$ $(x = a, b)$)

b) Langs isotermen ab tilføres varmen ved konstant temperatur. Fra $dQ = TdS$ følger dermed $(T = T_2 = \text{konst})$

$$\Delta S_{ab} = \underline{\underline{\frac{1}{T_2} Q_{ab}}} = \underline{\underline{R \ln \frac{V_b-b}{V_a-b}}}$$

Langs isokoren „da" er $dV = 0$. Fra den termodynamiske identitet følger dermed

(2)

$$TdS = dU + p\,dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

$$= C_v\,dT \qquad (dV = 0)$$

slik at en finner

$$\Delta S_{da} = \int dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T}\,dT = C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \underline{\underline{\frac{5}{2} R \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)}}$$

c) Langs isokorene er utført arbeid lik 0 da $dV = 0$. Langs isotermen cd kan resultatet fra punkt a) benyttes ved å erstatte T_2 med T_1 og å bytte om V_a og V_b. Arbeidet langs cd blir dermed

$$W_{cd} = RT_1 \ln \frac{V_a-b}{V_b-b} + a\left(\frac{1}{V_b} - \frac{1}{V_a}\right)$$

slik at netto arbeid pr. syklus blir

$$W = W_{ab} + W_{cd} = \underline{R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_b-b}{V_a-b}}$$

Virkningsgraden blir følgelig:

$$\eta = \frac{W}{Q_{ab}} = \frac{R(T_2-T_1)\ln\left(\frac{V_b-b}{V_a-b}\right)}{RT_2 \ln\left(\frac{V_b-b}{V_a-b}\right)} = \underline{\underline{1 - \frac{T_1}{T_2}}}$$

(dvs. samme virkningsgrad som Carnot-syklusen)
[Alternativt er $Q_{cd} = -Q_{ab} T_1/T_2$ når Q_{ab} fra punkt a) benyttes, og dermed blir $W = Q_{ab} + Q_{cd} = (1 - \frac{T_1}{T_2}) Q_{ab}$ $(\Delta U = 0)$.]

Oppgave 2.

a) Innfører enthalpien $H = U + pV$ som differensiert gir $dH = dU + pdV + Vdp$ eller $dU = dH - pdV - Vdp$. Innsatt i den termodynamiske identitet gir dette

$$TdS = dU + pdV = dH - Vdp = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp - Vdp$$

eller $$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] dp$$

Dette betyr at

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad \text{og} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]$$

Ved fortsatt derivering finner en så

$$\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right) = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T}$$

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

Likhet mellom disse 2 uttrykkene innebærer

følgelig $$0 = -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

eller

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

b) Ved å benytte

$$dQ = TdS = dH - Vdp = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] dp$$

finner en for de spesifikke varmer

$$C_p = \left(\frac{đQ}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

$$C_V = \left(\frac{đQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

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

når resultatet fra punkt a) benyttes. Følgelig

$$C_p - C_V = \underline{\underline{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}}$$

Oppgave 3.

a/ Likevektsbetingelsen for et system i termisk likevekt er at temperatur, trykk og kjemisk potensial er konstante over systemet.

Ved likevekt vil det kjemiske potensialet for oppløsningsmidlet være det samme på begge sider av membranen. Dvs.

$$\mu(p+\Delta p, T, x) = \mu^{\circ}(p, T)$$

Molbrøken x av tilsatt stoff antas liten slik at kjemisk potensial for ideell blanding kan benyttes.

$$\mu(p+\Delta p, T, x) = \mu^{\circ}(p+\Delta p, T) + kT\ln(1-x)$$

der μ° er kjemisk potensial for rent oppløsningsmiddel. Utvikler nå om trykket p og finner

$$\mu^{\circ}(p+\Delta p, T) = \mu^{\circ}(p, T) + \Delta p\left(\frac{\partial \mu^{\circ}}{\partial p}\right)_T + \cdots$$

$$= \mu^{\circ}(p, T) + v\,\Delta p + \cdots$$

der v er volum pr. partikkel

$$v = \left(\frac{\partial \mu^{\circ}}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{N}\left(\frac{\partial G^{\circ}}{\partial p}\right)_T = V/N$$

(fra $dG = -SdT + Vdp$ som følger av $G = U - TS + pV$ eller $dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$ innsatt i $TdS = dU + pdV$).

Innsatt i likevektsbetingelsen ovenfor finnes dermed alt i alt ($\mu^{\circ}(p,T)$ kanselerer)

$$0 = \Delta p\, v + kT\ln(1-x)$$

$$\Delta p = -\frac{kT}{v}\ln(1-x) \approx \frac{kT}{v}x \quad (\text{små } x)$$

Nå er $x = N_x/N = N_A n/N$ der N er det totale antall molekyl, N_x og n er henholdsvis antall molekyl og antall mol oppløst stoff mens N_A er Avogadros tall. Videre er $R = N_A k$ og $V = vN$ er volumet. Det resulterende uttrykket kan følgelig skrives

$$\Delta p = \frac{kT}{v}\,\frac{N_A \cdot n}{N} = \underline{\underline{\frac{RT}{V}n}}$$

b/ Molvekt KCl: $(39{,}1 + 35{,}5)\,g = \underline{74{,}6\,g}$

Antall mol: $n_{K^+} = n_{Cl^-} = \frac{100}{74{,}6} = 1{,}34$

Totale antall mol K^+ og Cl^-: $n_K = n_{K^+} + n_{Cl^-} = \underline{2{,}68}$

Molvekt NaCl: $(23{,}0 + 35{,}5)\,g = \underline{58{,}5\,g}$

Antall mol: $n_{Na^+} = n_{Cl^-} = \frac{100}{58{,}5} = 1{,}71$

Totale antall mol Na^+ og Cl^-: $n_{Na} = n_{Na^+} + n_{Cl^-} = \underline{3{,}42}$

Differansen i osmotisk trykk:

$$\Delta p = \Delta p_{Na} - \Delta p_K = \frac{RT}{V}(n_{Na} - n_K) = \frac{RT}{V}\,0{,}74$$

Vannmengden blir følgelig:

$$V = \frac{RT}{\Delta p}\,0{,}74 = \frac{8{,}314 \cdot 293}{3 \cdot 10^5} \cdot 0{,}74\,m^3 = \underline{6{,}0\,dm^3}$$

Oppgave 4

a) Energistrømtettheten er $j=\frac{1}{4}c\,u(T)$ der

$$u(T)=\int_0^\infty u(\lambda,T)\,d\lambda$$

Innfører nye integrasjonsvariabel

$$x=\frac{hc}{kT\lambda},\quad dx=-\frac{hc}{kT\lambda}\frac{d\lambda}{\lambda}=-\frac{x}{\lambda}d\lambda$$

så vi finner

$$j=\frac{1}{4}c\int_0^\infty u(\lambda,T)\frac{\lambda}{x}dx=\frac{1}{4}c\int_0^\infty \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\frac{\lambda}{x}\frac{1}{e^x-1}dx$$

$$=2\pi hc^2\left(\frac{kT}{hc}\right)^4\int_0^\infty\frac{x^3}{e^x-1}dx=2\pi\frac{(kT)^4}{h^3c^2}\frac{\pi^4}{15}=\sigma T^q$$

der

$$q=4 \quad \text{og} \quad \sigma=\underline{\underline{\frac{2\pi^5k^4}{15h^3c^2}}}=\underline{\underline{\frac{\pi^2k^4}{60\hbar^3c^2}}}\qquad \left(\hbar=\frac{h}{2\pi}\right)$$

b) Areal soloverflaten: $A_s=\pi(d/2)^2$

Utstrålt effekt fra sola: $P_s=A_s j_s=\pi\left(\frac{d}{2}\right)^2\sigma T_s^4$

I avstand R_1 fordeles denne effekten på arealet

$$A_1=\pi R_1^2$$

Energistrømmen pr. flateenhet som skal være lik bakgrunnsstrålingen i avstand R_1 blir følgelig:

$$\sigma T_b^4=P_s/A_1=\frac{\pi\left(\frac{d}{2}\right)^2\sigma T_s^4}{\pi R_1^2}=\sigma\left(\frac{d}{2R_1}\right)^2T_s^4$$

som løst gir

$$R_1=\frac{d}{2}\left(\frac{T_s}{T_b}\right)^2=\frac{1{,}39\cdot10^6\,\text{km}}{2}\left(\frac{5800}{2{,}7}\right)^2=\underline{3{,}2\cdot10^{12}\,\text{km}}\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}\approx 2{,}3\cdot10^{12}\,\text{km}$$

c) For lange bølgelengder har en $(\lambda\to\infty)$

$$u(\lambda,T)=\frac{8\pi hc}{\lambda^5}\frac{1}{1+\frac{hc}{kT\lambda}+\dots-1}=\frac{8\pi hc}{\lambda^5}\frac{kT\lambda}{hc}=\frac{8\pi}{\lambda^4}kT$$

Energistrømtetthet pr. bølgelengdeenhet blir følgelig

$$j(\lambda)=\frac{1}{4}c\,u(\lambda,T)=aT$$

der a er en konstant. Beregningen videre blir nå som ovenfor ved at aT^4 erstattes med aT, og R_1 erstattes med R_2. Resulterende løsning blir følgelig

$$aT_b=\left(\frac{d}{2R_2}\right)^2aT_s$$

$$R_2=\frac{d}{2}\left(\frac{T_s}{T_b}\right)^{1/2}=\frac{1{,}39\cdot10^6\,\text{km}}{2}\left(\frac{5800}{2{,}7}\right)^{1/2}=\underline{\underline{3{,}2\cdot10^7\,\text{km}}}\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}$$

Svar dersom en regner innstråling fra bakgrunnsstrålingen på begge sider av flaten. Mange har oppfattet oppgaveteksten slik.