Termisk fysikk, 2011

①

Løsning øving 1.

Oppgave 1.

a) Endring av trykket Δp ved en liten endring av temperaturen ΔT er ved konstant volum gitt ved

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T$$

For å bestemme den deriverte benyttes relasjonen

$$-1 = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V (-VK_T)\left(\frac{1}{V\alpha}\right)$$

der $K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ og $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p^{-1}$.

For hver grad temperaturstigning blir dermed

$$\Delta p = \frac{\alpha}{K_T}\Delta T = \frac{48{,}5 \cdot 10^{-6}}{7{,}7 \cdot 10^{-12}} \cdot 1\,\text{Pa} = \underline{\underline{6{,}3 \cdot 10^{6}\,\text{Pa}}} \simeq \underline{\underline{62\,\text{atm}}}.$$

b) Ved derivering på begge sider finner en

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}\right) = \frac{1}{V}\frac{\partial^2 V}{\partial p\,\partial T} - \frac{1}{V^2}\frac{\partial V}{\partial p}\frac{\partial V}{\partial T}$$

$$-\left(\frac{\partial K_T}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}\right) = \frac{1}{V}\frac{\partial^2 V}{\partial T\,\partial p} - \frac{1}{V^2}\frac{\partial V}{\partial T}\frac{\partial V}{\partial p}$$

Ved sammenlikning ser en følgelig at

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

②

Oppgave 2.

a) Trykket i 1 mol ideell gass ved 20°C og volum 24,0 l

$$p = \frac{RT}{V} = \frac{8{,}314\,\text{J/K} \cdot 293\,\text{K}}{24{,}0 \cdot 10^{-3}\,\text{m}^3} = \underline{\underline{1{,}015 \cdot 10^5\,\text{Pa}}} = \underline{\underline{1\,\text{atm}}}.$$

Med volumet 0,24 l og samme temperatur blir trykket

$$p = \frac{RT}{V} = \frac{8{,}314 \cdot 293}{0{,}24 \cdot 10^{-3}}\,\text{Pa} = \underline{\underline{1{,}015 \cdot 10^7\,\text{Pa}}} = \underline{\underline{100\,\text{atm}}}$$

b) Med Van der Waals tilstandslikning blir trykket for 1 mol luft ved 20°C og volum 24,0 l

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \frac{8{,}314 \cdot 293}{(24{,}0 - 0{,}0367) \cdot 10^{-3}}\,\text{Pa} - \frac{1{,}368 \cdot 10^{5-6}}{(24{,}0 \cdot 10^{-3})^2}\,\text{Pa}$$

$$= \underline{\underline{1{,}014 \cdot 10^5\,\text{Pa}}} = \underline{\underline{1\,\text{atm}}}$$

Med volum 0,24 l blir tilsvarende

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \left[\frac{8{,}314 \cdot 293}{(0{,}240 - 0{,}0367) \cdot 10^{-3}} - \frac{1{,}368 \cdot 10^{5-6}}{(0{,}24 \cdot 10^{-3})^2}\right]\text{Pa}$$

$$= \underline{\underline{0{,}961 \cdot 10^7\,\text{Pa}}} = \underline{\underline{96\,\text{atm}}}.$$

$(1\,\text{atm} = 1{,}013 \cdot 10^5\,\text{Pa} = 760\,\text{mm Hg})$

Oppgave 3.

Mottatt varme/energi i et tidsrom dt

$$dQ = P\,dt = C_p\,dT$$

Dette gir varmekapasiteten

$$C_p = P\frac{dt}{dT} = \frac{P}{\frac{dT}{dt}} = P\frac{1}{\dot{T}(t)}$$

Ved derivering finner en så

$$\dot{T}(t) = T_0\frac{a}{4[1+a(t-t_0)]^{3/4}}$$

Med $T = T_0(1 + a(t-t_0))^{1/4}$ kan t enkelt elimineres og en finner

$$\dot{T}(t) = T_0\frac{a}{4}\left(\frac{T_0}{T}\right)^3$$

eller

$$C_p = \frac{4P}{aT_0}\left(\frac{T}{T_0}\right)^3 \quad \propto T^3$$

(Dette resultatet er typisk temperatur-avhengighet for faste stoffer ved lave temperaturer. Dette henger sammen med kvantiserte gittervibrasjoner (fononer). Ved noen få grader Kelvin vil ledningselektroner dominere for metaller slik at $C_p \propto T$.)

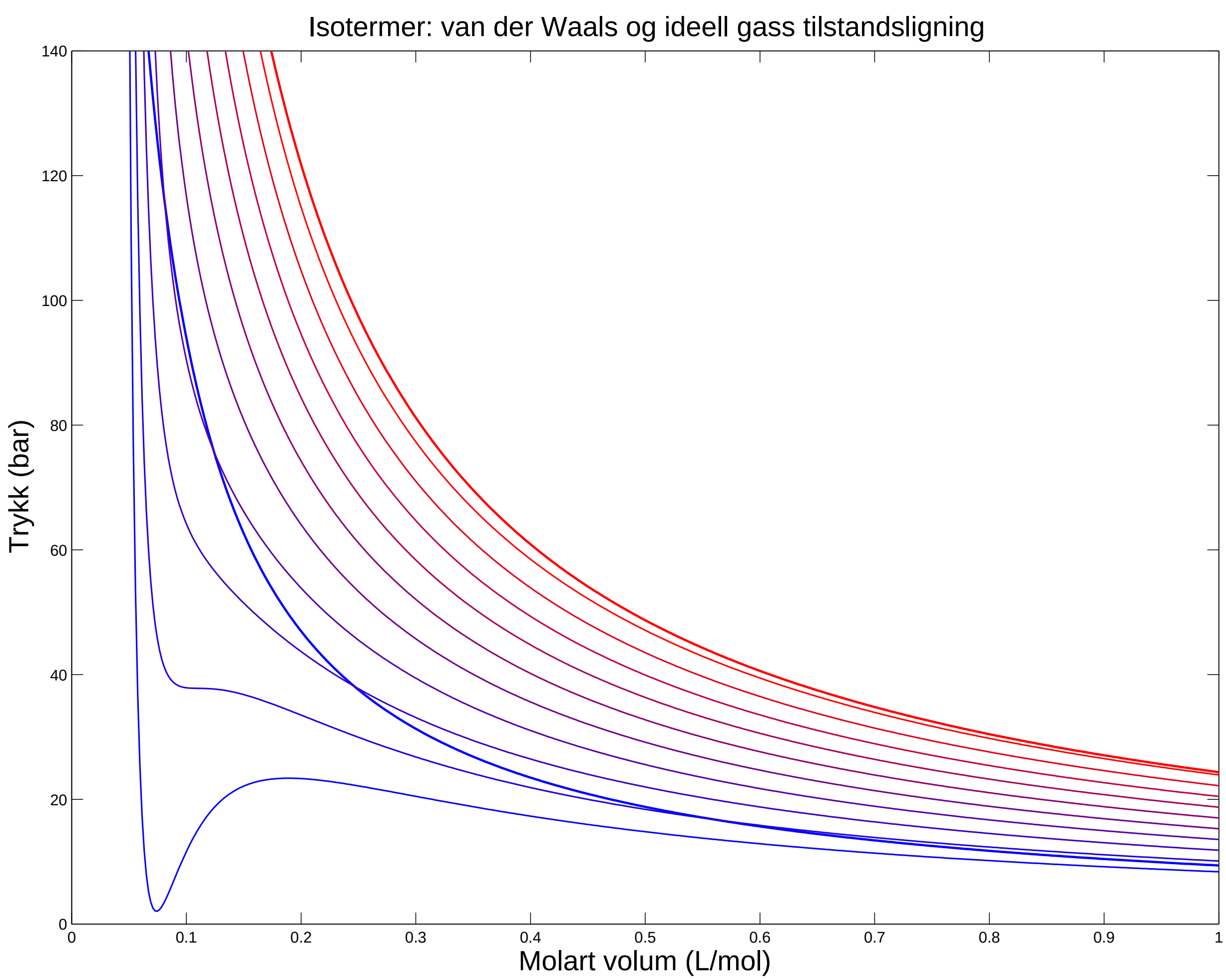
Oppgave 4

Med utgangspunkt i eksemplet gitt i oppgaveteksten er veien ikke lang til følgende kode i Matlab/Octave:

```
%%FY1005/TFY4165, Oving 1, Oppgave 4, del 1
%%
%%R = gasskonstanten = 8.314 J/mol*K
R=8.314;
%%T = absolutt temperatur (K)
Tmin=113;
Tmax=293;
DeltaT=20;
%%T = vektor med verdier mellom Tmin og Tmax, intervall DeltaT
T=Tmin:DeltaT:Tmax;
%%V = molart volum (L/mol)
Vmin=0.05;
Vmax=1.0;
NV=500;
%%V = vektor med verdier mellom Vmin og Vmax, i alt NV verdier
V=linspace(Vmin,Vmax,NV);
%%Verdier for a og b for luft: 1.368  0.0367
%%Enheter: [a] = bar*(L/mol)^2 og [b] = L/mol
a=1.368;
b=0.0367;
%%length(T) = antall elementer i vektoren T
%%Bruker for-loekke fra i=1 til i=length(T) til aa regne ut van der Waals
%%isotermer p(V) for temperaturer T(1), T(2), ... , T(length(T))
for i = 1:length(T);
    %%p = trykket. Faktoren 1/100 skyldes at V og b har enhet L og at
    %%p oenskes i enheten bar (1 bar = 10^5 Pa)
    p = (R*T(i)./(V-b))/100 - a./(V.*V);
    fig = plot(V,p);
    %%p(V) for laveste valgte temperatur T(1): blaa kurve
    %%p(V) for hoeyeste valgte temperatur T(length(T)): roed kurve
    %%Mellomliggende kurver: gradvis mellom blaa og roed
    %%Tynne kurver, LineWidth = 1.0, for van der Waals tilstandsligning
    red=(i-1)/(length(T)-1);
    blue=1-red;
    green = 0.0;
    set(fig,'Color',[red green blue],'LineWidth',1.0);
    if i == 1;
        title('Isotermer: van der Waals og ideell gass tilstandsligning','fontsize',1
        xlabel('Molart volum (L/mol)','fontsize',18);
        ylabel('Trykk (bar)','fontsize',18);
        axis([0 Vmax 0 140]);
        %%"hold on" soerger for at paafoelgende kurver tegnes i samme figur
        hold on;
        %%Vi plotter p(V) for ideell gass for laveste
        %%verdi av temperaturen, dvs for T(1)
        pideell = R*T(i)./(100*V);
        fig = plot(V,pideell);
```

```
        %%Tykk blaa kurve for p(V) ved T(1), ideell gass
        set(fig,'LineWidth',1.5,'Color',[0 0 1]);
    end;
    if i == length(T);
        %%Vi plotter p(V) for ideell gass for hoeyeste
        %%verdi av temperaturen, dvs for T(length(T))
        pideell = R*T(i)./(100*V);
        fig = plot(V,pideell);
        %%Tykk roed kurve for p(V) ved T(length(T)), ideell gass
        set(fig,'LineWidth',1.5,'Color',[1 0 0]);
    end;
end;
hold off;
```

Med denne koden får vi en figur som ser slik ut:



Figur 1: Isotermer for van der Waals tilstandsligning (tynne kurver) og for ideell gass (tykke kurver). Temperaturer, van der Waals: 113, 133, 153, 173, 193, 213, 233, 253, 273, 293 K. Temperaturer, ideell gass: 113, 293 K.

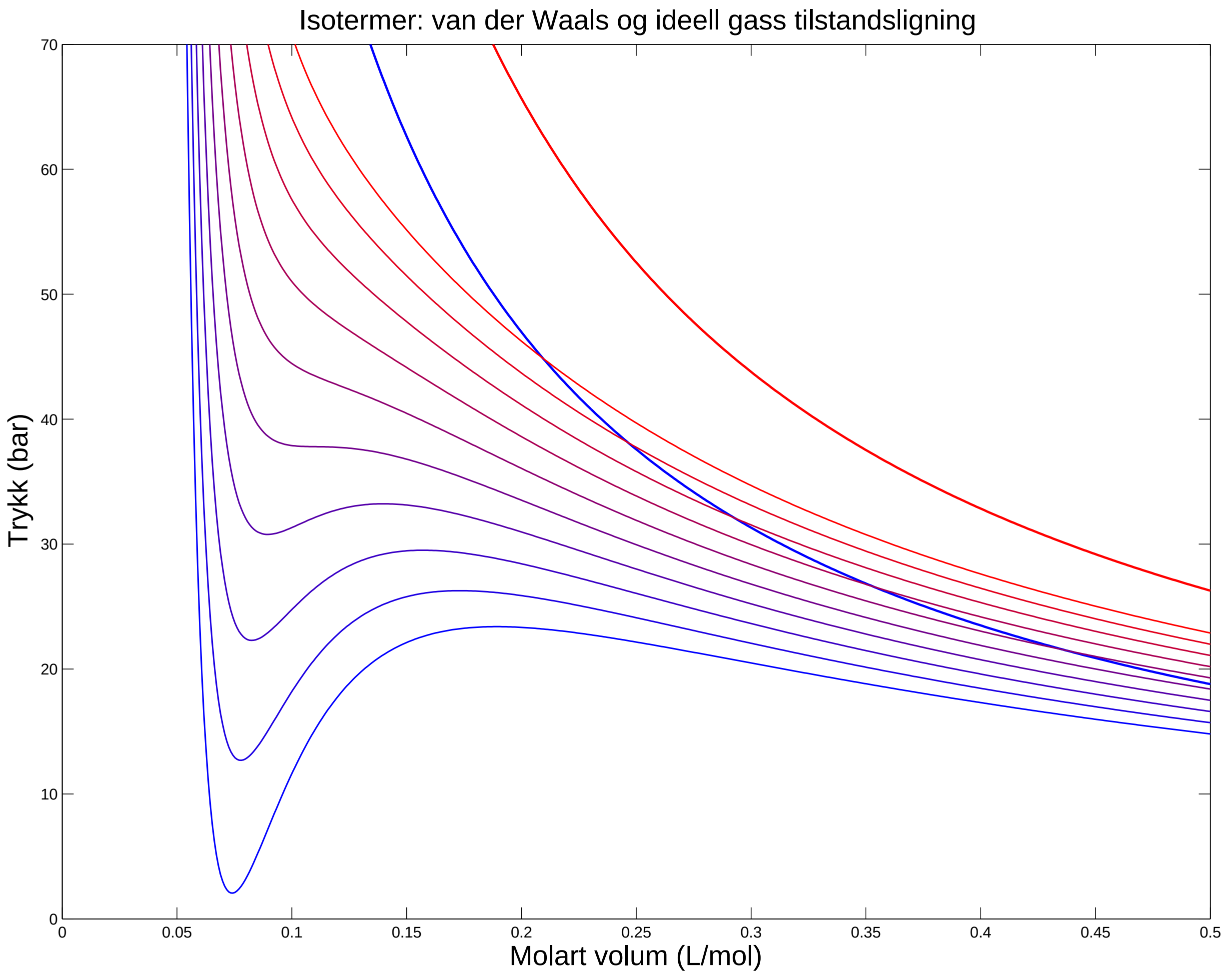
Kommentarer:
På **linjene 27 og 46** bruker vi elementvise operasjoner, som er innebygd i Matlab. Det gjøres ved å skrive et punktum foran den operasjonen vi ønsker. Slik kan vi behandle en hel vektor i ett og samme uttrykk, og dette kjører **mye** raskere enn en for-løkke.
På **linjene 33-36** gis de ulike isotermene farger fra blått til rødt.
På **linjene 38-43** sørger vi for å lage tittel og aksetekst, definere aksene, samt passe på å bruke `hold on` dersom det er det første plottet.
I oppgave 2a fant vi at antagelsen om ideell gass gav et trykk på 100 atm ved 293 K og et molart volum 0.24 l. Et trykk på 100 atm tilsvarer 101.3 bar. I oppgave 2b fant vi at med van der Waals tilstandsligning får vi et trykk på 96 atm ved tilsvarende temperatur og molart volum. Dette tilsvarer 97.2 bar. Vi ser fra figuren ovenfor at kurvene ved 293 K er konsistente med disse verdiene.

For del to av oppgaven kan vi bruke samme program, bortsett fra at tallverdier må endres for Tmin, Tmax, DeltaT, Vmax, samt øvre grense for trykket i figuren (70 bar istedenfor 140 bar):

```
1  %%FY1005/TFY4165, Oving 1, Oppgave 4, del 2
2  %%
3  %%R = gasskonstanten = 8.314 J/mol*K
4  R=8.314;
5  %%T = absolutt temperatur (K)
6  Tmin=113;
7  Tmax=158;
8  DeltaT=5;
9  %%T = vektor med verdier mellom Tmin og Tmax, intervall DeltaT
10 T=Tmin:DeltaT:Tmax;
11 %%V = molart volum (L/mol)
12 Vmin=0.05;
13 Vmax=0.5;
14 NV=500;
15 %%V = vektor med verdier mellom Vmin og Vmax, i alt NV verdier
16 V=linspace(Vmin,Vmax,NV);
17 %%Verdier for a og b for luft: 1.368  0.0367
18 %%Enheter: [a] = bar*(L/mol)^2 og [b] = L/mol
19 a=1.368;
20 b=0.0367;
21 %%length(T) = antall elementer i vektoren T
22 %%Bruker for-loekke fra i=1 til i=length(T) til aa regne ut van der Waals
23 %%isotermer p(V) for temperaturer T(1), T(2), ... , T(length(T))
24 figure;
25 for i = 1:length(T);
26     %%p = trykket. Faktoren 1/100 skyldes at V og b har enhet L og at
27     %%p oenskes i enheten bar (1 bar = 10^5 Pa)
28     p = (R*T(i)./(V-b))/100 - a./(V.*V);
29     fig = plot(V,p);
30     %%p(V) for laveste valgte temperatur T(1): blaa kurve
31     %%p(V) for hoeyeste valgte temperatur T(length(T)): roed kurve
32     %%Mellomliggende kurver: gradvis mellom blaa og roed
33     %%Tynne kurver, LineWidth = 1.0, for van der Waals tilstandsligning
34     red=(i-1)/(length(T)-1);
35     blue=1-red;
```

```
    green = 0.0;
    set(fig,'Color',[red green blue],'LineWidth',1.0);
    title('Isotermer: van der Waals og ideell gass tilstandsligning','fontsize',18);
    xlabel('Molart volum (L/mol)','fontsize',18);
    ylabel('Trykk (bar)','fontsize',18);
    axis([0 Vmax 0 70]);
    if i == 1;
        %%"hold on" soerger for at paafoelgende kurver tegnes i samme figur
        hold on;
        %%Vi plotter p(V) for ideell gass for laveste
        %%verdi av temperaturen, dvs for T(1)
        pideell = R*T(i)./(100*V);
        fig = plot(V,pideell);
        %%Tykk blaa kurve for p(V) ved T(1), ideell gass
        set(fig,'LineWidth',1.5,'Color',[0 0 1]);
    end;
    if i == length(T);
        %%Vi plotter p(V) for ideell gass for hoeyeste
        %%verdi av temperaturen, dvs for T(length(T))
        pideell = R*T(i)./(100*V);
        fig = plot(V,pideell);
        %%Tykk roed kurve for p(V) ved T(length(T)), ideell gass
        set(fig,'LineWidth',1.5,'Color',[1 0 0]);
    end;
end;
hold off;
```

Resulterende figur med isotermer blir som i Figur 2, neste side. Som nevnt i oppgaveteksten, legg merke til overgangen fra monotont avtagende kurver til ikke-monotone kurver for $p(V)$ når temperaturen senkes under ca 133 K (kurve nr 5). Vi kommer tilbake til hva dette innebærer.



Figur 2: Isotermer for van der Waals tilstandsligning (tynne kurver) og for ideell gass (tykke kurver). Temperaturer, van der Waals: 113, 118, 123, 128, 133, 138, 143, 148, 153, 158 K. Temperaturer, ideell gass: 113, 158 K.