Termisk fysikk, 2006. (1)

Løsning øving 9.

Oppgave 1.

Med de gitte antagelsene blir Clausius-Clapeyrons likning ($pV_g = RT$)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_g - V_v)} \approx \frac{L}{TV_g} = \frac{Lp}{RT^2}$$

som integrert gir ($L \approx$ konst)

$$p = \text{konst} \cdot \exp\left\{-\frac{L}{RT}\right\}.$$

Integrasjonskonstanten bestemmes ved at

$p = p_0 = 4{,}58$ mm Hg ved $T = T_0 = 273K$.

Dette gir

$$p = p_0 \exp\left\{\frac{L}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right\}.$$

Løst med hensyn på T finnes (tilnærmet) kokepunktet ved $p = 1$ atm $= 760$ mm Hg.

$$\frac{L}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) = \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{R}{L}\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

$$T = T_0\left[1 - \frac{RT_0}{L}\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)\right]^{-1} =$$

$$273K\left[1 - \frac{8{,}314 \cdot 273}{40{,}7 \cdot 10^3}\ln\left(\frac{760}{4{,}58}\right)\right]^{-1} \approx \underline{\underline{382K}} = \underline{\underline{109°C}}$$

Oppgave 2 (2)

Med antagelsene om konstant fordampingsvarme L, neglisjerbart veskevolum og at dampen er ideell gass følger av Clausius-Clapeyrons likning at damptrykket blir

$$p = C\exp\left(-\frac{L}{RT}\right)$$

der C er en konstant. Med de gitte data får en likningene

$$p_1 = C\exp\left(-\frac{L}{RT_1}\right)$$

$$p_2 = C\exp\left(-\frac{L}{RT_2}\right)$$

Divisjon gir

$$\frac{p_2}{p_1} = \exp\left[\frac{L}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right],$$

som løst med hensyn på L gir

$$L = R\,\frac{\ln(p_2/p_1)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = 8{,}314\,\frac{\ln\left(\frac{12139}{4402}\right)}{\frac{1}{273} - \frac{1}{293}}\ \text{J/mol} = \underline{\underline{33{,}7\ \text{kJ/mol}}}$$

Med $C = p_2\exp\left(\frac{L}{RT_2}\right)$ blir damptrykket ved 30°C

$$p = p_2\exp\left(\frac{L}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T}\right)\right) =$$

$$12139\,\text{Pa} \cdot \exp\left[\frac{33{,}7 \cdot 10^3}{8{,}314}\left(\frac{1}{293} - \frac{1}{303}\right)\right] = \underline{\underline{19{,}2\ \text{kPa}}}$$

[Den eksperimentelle verdien ved 30°C er 18676 Pa. Dette har sammenheng med at L avtar med økende T.]

Oppgave 3.

a) For at elektronet skal komme ut i vakuum må det først tilføres en energi ϕ for å overvinne energibarrièren. Deretter må det tilføres kinetisk energi $\frac{3}{2}kT$ for å oppnå termisk likevekt. Fordamping ved konstant trykk medfører også at volumet vil ekspandere, og dette arbeidet krever energien $p\,\Delta V = kT$ der ΔV er volumet som opptas av hver partikkel. Resulterende tilførsel av energi (enthalpi, $đQ = dH - Vdp = dH$, $dp=0$) eller fordampingsvarme blir følgelig

$$l = \phi + \tfrac{3}{2}kT + kT = \underline{\underline{\phi + \tfrac{5}{2}kT}}$$

(Med $c_p = c_v + k = \frac{5}{2}k$ blir dette $l = \phi + c_p T$.)

b) For å bestemme trykket kan nå Clausius-Clapeyrons likning benyttes

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_g - V_v)} = \frac{L}{TV} = \frac{NL}{TNv} = \frac{l}{Tv}$$

der volumet V_v til elektronene i metallet neglisjeres. Her er N antall elektroner og $v = V/N$. Med ideell gass har en så $pv = kT$. Innsetting for l og v gir dermed

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p}{kT^2}\left(\phi + \tfrac{5}{2}kT\right) = p\left(\frac{\phi}{kT^2} + \frac{5}{2}\frac{1}{T}\right)$$

$$\frac{dp}{p} = \left(\frac{\phi}{kT^2} + \frac{5}{2}\frac{1}{T}\right)dT$$

$$\ln p = -\frac{\phi}{kT} + \frac{5}{2}\ln T + \text{konst}$$

$$p = \underline{\underline{C\,T^{5/2}\exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right)}}$$

der C er en konstant.

Oppgave 4.

Generelt har en

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

Ved å benytte $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -1$ eller $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -1$ kan dette også omformes til

$$C_p - C_V = -T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

siden $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y^{-1}$. Med den gitte tilstandslikningen finner en så

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \quad \text{og} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^2}$$

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

Dette innsatt gir følgelig

$$C_p - C_V = \underline{\underline{R\left[1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}\right]^{-1}}}$$

[Det første uttrykket for $C_p - C_V$ kan også benyttes direkte. Differensiering gir

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

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

som ved innsetting gir samme resultat.]

Ved kritisk punkt er $(\partial p/\partial V)_T = 0$ slik at $\underline{\underline{C_p - C_V \to \infty}}$.