NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
INSTITUTT FOR FYSIKK

EKSAMEN I FY1005 og TFY4165 TERMISK FYSIKK: LØSNINGSFORSLAG

Torsdag 6. juni 2013 kl. 1500 - 1900

Oppgave 1. Ti flervalgsoppgaver. (Poeng: 2 pr oppgave)

a. B. Konstant temperatur ved smelting (1.5 tidsintervaller) og ved fordampning (2.5 tidsintervaller) gir $L_s/L_f = 1.5/2.5 = 0.6$.

b. B. W = omsluttet areal.

c. D. Q og W er prosessvariable, U er tilstandsvariabel.

d. A. I en isentropisk prosess er systemets entropi konstant, ikke systemets indre energi.

e. B. Med ideell gass er $v \sim \sqrt{T}$. Hvis produktet pV endres til $4pV$, øker også T med en faktor 4, slik at v øker med en faktor $\sqrt{4} = 2$.

f. A. Med ideell gass er $\langle E_k \rangle = (1/2)m\langle v^2 \rangle \sim T$. Hvis gassen utvider seg ved konstant trykk, blir produktet pV større, dvs temperaturen T blir større, og da blir også partiklenes midlere kinetiske energi større.

g. C. En isoterm fra tilstand a er brattere enn isobaren ab men slakere enn adiabaten ac. Dermed: $T_b > T_a > T_c$.

h. A. 1 = fast stoff og væske, 2 = væske og gass, 3 = fast stoff og gass.

i. A. Koeksistenskurven/-området for væske og gass ender, for økende trykk, i kritisk punkt.

j. D. Koeksistens mellom fast stoff og væske ved 1, dvs smelting. Koeksistens mellom gass og væske ved 2, dvs fordampning. Koeksistens mellom fast stoff og gass ved 3, dvs sublimasjon.

Oppgave 2. Kretsprosess. (Poeng: 5+3+4+8)

a. Ved romtemperatur er kT tilstrekkelig stor til at molekylenes rotasjonsfrihetsgrader er "våkne": $kT \gg \Delta E_{\mathrm{rot}}$ = avstanden mellom kvantiserte energinivåer for rotasjon. Dermed i alt 5 kvadratiske ledd i energifunksjonen, 3 for translasjon og 2 for rotasjon, og $U = N \cdot 5 \cdot kT/2$, dvs $C_V = dU/dT = 5Nk/2$. Ved romtemperatur er $\Delta E_{\mathrm{vib}} \gg kT$, så vibrasjonsfrihetsgradene bidrar ikke til indre energi. Siden $C_p = C_V + Nk$ for ideell gass, blir $C_p = 7Nk/2$. (Dette kan regnes ut fra formel i vedlegget: $C_p - C_V = T(\partial p/\partial T)(\partial V/\partial T) = T(Nk/V)(Nk/p) = p \cdot Nk/p = Nk$.) Ved riktig høye T våkner vibrasjonene, $kT \gg \Delta E_{\mathrm{vib}}$, og $C_V = 7Nk/2$. Ved riktig lave T sovner rotasjonene, $kT \ll \Delta E_{\mathrm{rot}}$, og $C_V = 3Nk/2$.

b. W = omsluttet areal $= (\alpha - 1)p_0 \cdot (\alpha - 1)V_0 = (\alpha - 1)^2 p_0 V_0$.

c. Med ideell gass har vi $pV = NkT$. Vi setter $T_0 \equiv p_0V_0/Nk$:

$$\begin{aligned}
T_1 &= p_1V_1/Nk = \alpha p_0V_0/Nk = \alpha T_0 \\
T_2 &= p_2V_2/Nk = \alpha^2 p_0V_0/Nk = \alpha^2 T_0 \\
T_3 &= p_3V_3/Nk = \alpha p_0V_0/Nk = \alpha T_0 = T_1 \\
T_4 &= p_4V_4/Nk = p_0V_0/Nk = T_0
\end{aligned}$$

d. Varme i de ulike delprosessene ($Q > 0$ tilsvarer tilført varme):

$$\begin{aligned}
1 \to 2 : Q_{12} &= C_p(T_2 - T_1) = (7Nk/2)(\alpha^2 - \alpha)T_0 = 7\alpha(\alpha - 1)p_0V_0/2 \\
2 \to 3 : Q_{23} &= \Delta U_{23} = C_V(T_3 - T_2) = (5Nk/2)(\alpha - \alpha^2)T_0 = 5\alpha(1 - \alpha)p_0V_0/2 < 0 \\
3 \to 4 : Q_{34} &= C_p(T_4 - T_3) = (7Nk/2)(1 - \alpha)T_0 = 7(1 - \alpha)p_0V_0/2 < 0 \\
4 \to 1 : Q_{41} &= \Delta U_{41} = C_V(T_1 - T_4) = (5Nk/2)(\alpha - 1)T_0 = 5(\alpha - 1)p_0V_0/2
\end{aligned}$$

Tilført varme blir

$$Q_{\text{inn}} = Q_{12} + Q_{41} = \frac{1}{2}(\alpha - 1)p_0V_0(7\alpha + 5),$$

som gir virkningsgrad

$$\eta(\alpha) = \frac{W}{Q_{\text{inn}}} = \frac{2\alpha - 2}{7\alpha + 5}.$$

Vi ser at η ikke kan bli større enn 2/7.

Oppgave 3. Varmeledning i gass med sylindersymmetri. (Poeng: 10+5)

a. Fouriers lov:

$$j = \frac{\dot{Q}}{A} = -\kappa\,\frac{dT}{dr},$$

med $A = 2\pi rL$ og $\kappa = \kappa(T) = \beta\sqrt{T}$. Dermed:

$$\begin{aligned}
\frac{\dot{Q}}{L} \cdot \frac{dr}{r} &= -2\pi\beta\sqrt{T}\,dT \\
\Rightarrow \frac{\dot{Q}}{L}\ln r &= -2\pi\beta \cdot \frac{2}{3}T^{3/2} + K.
\end{aligned}$$

Eliminerer K og fastlegger $\dot{Q}/L$ ved hjelp av de to grensebetingelsene:

$$\begin{aligned}
\frac{\dot{Q}}{L}\ln r_1 &= -\frac{4}{3}\pi\beta T_1^{3/2} + K \\
\frac{\dot{Q}}{L}\ln r_2 &= -\frac{4}{3}\pi\beta T_2^{3/2} + K \\
\Rightarrow \frac{\dot{Q}}{L}\ln\frac{r_2}{r_1} &= \frac{4}{3}\pi\beta\left(T_1^{3/2} - T_2^{3/2}\right) \\
\Rightarrow \frac{\dot{Q}}{L} &= \frac{4\pi\beta\left(T_1^{3/2} - T_2^{3/2}\right)}{3\ln(r_2/r_1)}.
\end{aligned}$$

b. I uttrykket for β er c_V = varmekapasiteten pr partikkel, dvs $c_V = 3k/2$ for atomer, σ = spredningstverrsnittet $= 4\pi a^2$, og m = atommassen, her $m = 40\,u$. Dette gir $\beta = 1.77 \cdot 10^{-3}$ i SI-enheter. Innsetting av $T_1 = 373$ K, $T_2 = 293$ K og $\ln(r_2/r_1) = \ln(8/7)$ gir da $\dot{Q}/L = 122$ W/m.

Oppgave 4. System med tre ekvidistante energinivåer. (Poeng: 5+5)

a. Systemets partisjonsfunksjon (tilstandssum) er

$$Z = \sum_{j=1}^{3} e^{-\beta E_j} = e^{-\beta E_0} + e^{-2\beta E_0} + e^{-3\beta E_0}.$$

Sannsynligheten for at en gitt partikkel befinner seg i tilstand j med energi $E_j = jE_0$ blir da

$$\begin{aligned}
\pi_1 &= \frac{e^{-\beta E_0}}{Z} = \frac{e^{-\beta E_0}}{e^{-\beta E_0} + e^{-2\beta E_0} + e^{-3\beta E_0}} \\
\pi_2 &= \frac{e^{-2\beta E_0}}{Z} = \frac{e^{-2\beta E_0}}{e^{-\beta E_0} + e^{-2\beta E_0} + e^{-3\beta E_0}} \\
\pi_3 &= \frac{e^{-3\beta E_0}}{Z} = \frac{e^{-3\beta E_0}}{e^{-\beta E_0} + e^{-2\beta E_0} + e^{-3\beta E_0}}.
\end{aligned}$$

Vi ser at summen av de tre sannsynlighetene er lik 1, som forventet.
I grensen $kT \ll E_0$, dvs $\beta E_0 \gg 1$, blir $\pi_1 \simeq 1$ og $\pi_2 \simeq \pi_3 \simeq 0$. En gitt partikkel vil med stor sannsynlighet befinne seg i tilstand 1 med energi E_0.
I grensen $kT \gg E_0$, dvs $\beta E_0 \ll 1$, blir $\pi_1 \simeq \pi_2 \simeq \pi_3 \simeq 1/3$. En gitt partikkel har like stor sannsynlighet for å befinne seg i hver av de tre tilstandene.

b. Midlere energi pr partikkel:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{j=1}^{3} E_j e^{-\beta E_j}}{\sum_{j=1}^{3} e^{-\beta E_j}} = E_0 \, \frac{e^{-\beta E_0} + 2e^{-2\beta E_0} + 3e^{-3\beta E_0}}{e^{-\beta E_0} + e^{-2\beta E_0} + e^{-3\beta E_0}}.$$

I grensen $kT \ll E_0$, dvs $\beta E_0 \gg 1$, er alle partiklene i tilstand 1, og midlere energi blir E_0.
I grensen $kT \gg E_0$, dvs $\beta E_0 \ll 1$, er det ca like mange partikler i hver tilstand, og midlere energi blir $2E_0$.

Oppgave 5. Helmholtz fri energi. (Poeng: 5)

$F = U - TS$ gir $dF = dU - TdS - SdT = -pdV - SdT$ med bruk av $TdS = dU + pdV$. Dermed ser vi at T og V er naturlige variable for F, og $-p = (\partial F/\partial V)_T$ og $-S = (\partial F/\partial T)_V$. Derivasjon av p mhp T og derivasjon av S mhp V gir i begge tilfeller den 2. deriverte av F mhp T og V, som betyr at $(\partial p/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T$.

Oppgave 6. Damptrykk. (Teller 20%: 4+8+8)

a. Koeffisientene bestemmes av $45 = \alpha - 280\beta$ og $37 = \alpha - 440\beta$, som gir $\alpha = 59$ kJ/mol og $\beta = 0.05$ kJ/mol K.

b. Clausius-Clapeyrons ligning gir:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L_f(T)/T}{V_g - V_v} \simeq \frac{L_f(T)}{TV_g} \simeq \frac{L_f(T)}{T \cdot nRT/p} = \frac{p(\alpha - \beta T)}{RT^2}.$$

Her har vi brukt gitte anbefalinger i oppgaven, samt $\Delta S = L_f/T$. Vi separerer og løser ligningen:

$$\begin{aligned}
\frac{dp}{p} &= \frac{\alpha - \beta T}{RT^2}\,dT \\
\Rightarrow \ln p &= -\frac{\alpha}{RT} - \frac{\beta}{R}\ln T + K' \\
\Rightarrow p &= KT^{-\beta/R}e^{-\alpha/RT} \quad (K = e^{K'}).
\end{aligned}$$

Integrasjonskonstanten K fastlegges via referansepunktet $p(T_0) = p_0$:

$$p_0 = KT_0^{-\beta/R}e^{-\alpha/RT_0} \qquad \Rightarrow \qquad K = p_0 T_0^{\beta/R}e^{\alpha/RT_0},$$

slik at

$$p(T) = p_0\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\beta/R} e^{\frac{\alpha}{R}\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T}\right)}.$$

Her er $p_0 = 611$ Pa, $T_0 = 273.16$ K, og $p(T)$ gir en god tilnærmelse for damptrykket for temperaturer opp til ca 440 K.

c. Clausius-Clapeyrons ligning gir endringen i damptrykket Δp for en (liten) endring i temperaturen ΔT:

$$\Delta p = \frac{\Delta S}{\Delta V}\,\Delta T \simeq \frac{p l_f(T)}{RT^2}\,\Delta T.$$

Her har vi tilnærmet $\Delta V = V_g - V_v$ med gassvolumet V_g og brukt ideell gass tilstandsligning for $V_g(p,T)$, som i punkt **b**. Vi velger et konstant, lite temperatursteg ΔT, slik at diskretiserte temperaturverdier blir

$$T(1) = T_0, T(2) = T_0 + \Delta T, T(3) = T_0 + 2\Delta T, \ldots$$

Tilhørende diskretiserte verdier for molar fordampningsvarme blir

$$l_f(j) = l_f^0\left(1 - \frac{T(j)}{T_c}\right)^{1/3} \qquad (j = 1, 2, 3, \ldots)$$

Dette gir damptrykkverdiene

$$p(j+1) = p(j) + \Delta p(j) = p(j) + \frac{p(j) l_f(j)\Delta T}{RT(j)^2} \quad (p(1) = p_0, j = 1, 2, \ldots).$$

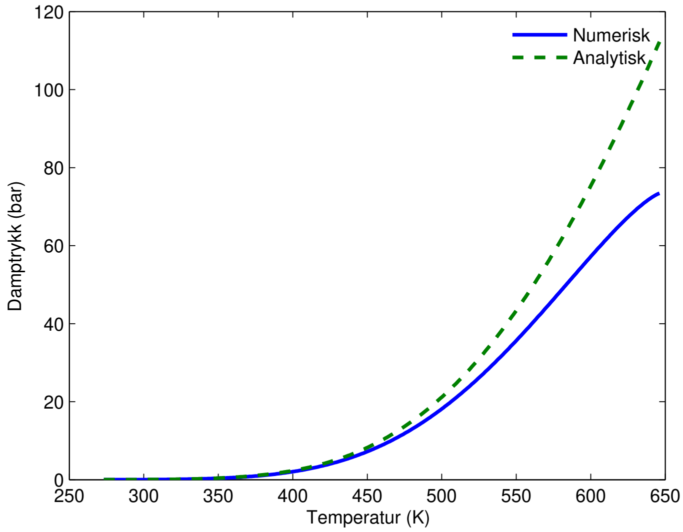
Med dette er oppgaven essensielt besvart.

Her er en MATLAB-kode som bruker denne oppskriften, med temperatursteg $\Delta T = 1.0$ K:

```
clear all;
alpha = 59000;
beta = 50;
R = 8.314;
T0 = 273.16;
p0 = 611;
Tc = 647;
LF0 = 54000;
DeltaT = 1.0;
T = [T0:DeltaT:Tc];
LF = LF0.*(1-T./Tc).^(1/3);
```

```
N = length(T);
p = zeros(1,N);
p(1) = p0;
for j = 1:N-1
    p(j+1) = p(j)*(1+(LF(j)*DeltaT)/(R*T(j)^2));
end;
plin = p0.*(T0./T).^(beta/R).*exp((alpha/R).*(1/T0-1./T));
plot(T,p*1e-5,'-',T,plin*1e-5,'--','linewidth',2);
xlabel('Temperatur (K)');
ylabel('Damptrykk (bar)');
handle=legend('Numerisk','Analytisk');
set(handle, 'Box', 'off');
```

Programmet plotter resulterende $p(T)$ og sammenligner med det analytiske uttrykket som ble regnet ut i oppgave **b**, med lineær $l_f(T)$. Vi ser at forskjellen blir betydelig når vi passerer ca 440 K:



Når vi nærmer oss kritisk punkt, går $V_g - V_v$ mot null, slik at tilnærmelsen $\Delta V \simeq V_g$ blir dårlig. (En forbedring vil være å benytte van der Waals tilstandsligning i stedet for ideell gass. Da kan både V_g og V_v bestemmes (numerisk) for gitt p og T, ved hjelp av Maxwells konstruksjon med like arealer, jf øving 10.)