FY1005/TFY4165 Termisk fysikk. Institutt for fysikk, NTNU. Høsten 2015.

Løsningsforslag til øving 7

Oppgave 1

a) Vi starter med $TdS = dH - V\,dp$, og det faktum at $H = H(T,p)$. Da kan vi skrive

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

Herav finner vi

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p &= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]. \end{aligned}$$

Ved å derivere den første av de to foregående ligningene mhp p mens T holdes konstant, og omvendt for den andre, finner vi

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

Dermed får vi

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

Siden varmekapasiteten ved konstant trykk, c_p, er gitt ved $c_p = (\partial H/\partial T)_p$, finner vi

$$TdS = c_p\, dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp.$$

b) Arbeid utført på kobberblokken:

$$\begin{aligned} W &= -\int_{V_1}^{V_2} pdV = -\int_{p_1}^{p_2} p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \\ &= \kappa_T V \int_{p_1}^{p_2} pdp = \frac{1}{2}\kappa_T V(p_2^2 - p_1^2). \end{aligned}$$

Med tallverdier gitt i oppgaveteksten gir dette $W = 0.061$ J.

c) Med resultatet fra punkt a og med $(\partial V/\partial T)_p$ igjen antatt konstant:

$$dS = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = -\kappa_V V\, dp.$$

Integrasjon på begge sider, med V (tilnærmet) konstant, gir entropiendringen

$$\Delta S = S_2 - S_1 = -\kappa_V V(p_2 - p_1) = -6.55 \text{ mJ/K}.$$

Endringen i indre energi er

$$\Delta U = Q + W = T\Delta S + W = -0.59 \text{ J}.$$

Oppgave 2

a) Maksimalt arbeid er gitt ved

$$W_{\max} = T_0 \Delta S - \Delta U - p_0 \Delta V = -\Delta G.$$

For ideell gass har vi tidligere vist at

$$S = C_V \ln T + nR \ln V$$

så med $\Delta V = 0$ får en

$$\Delta S = S_0 - S = C_V \ln(T_0/T).$$

For ideell gass er C_V konstant og U er uavhengig av volumet. Dermed er endringen i indre energi

$$\Delta U = U_0 - U = C_V(T_0 - T).$$

Dermed:

$$W_{\max} = C_V(T - T_0) - C_V T_0 \ln(T/T_0).$$

b) For toatomig ideell gass er $C_V = 5nR/2$, dvs $5R/2$ for ett mol gass ($n = 1$). Varme avgitt til omgivelsene blir

$$Q_0 = -Q = -\Delta U - W_{\max} = -T_0 \Delta S = C_V T_0 \ln(T/T_0) = 1.47 \text{ kJ}.$$

Maksimalt arbeid:

$$W_{\max} = -\Delta U - Q_0 = 193 \text{ J}.$$

c) Vi kan drive en Carnotmaskin med varmen som trekkes ut av den ideelle gassen. Omgivelsene er da lavtemperaturreservoaret, med fast temperatur T_0, mens den ideelle gassen er høytemperaturreservoaret, med varierende temperatur τ, der τ avtar fra T til T_0. Når gassen avkjøles fra τ til $\tau + d\tau$, avgis varmen $dQ = -C_V d\tau$ til omgivelsene ($d\tau < 0$). Virkningsgraden er $\eta(\tau) = 1 - T_0/\tau$, slik at $dW = (1 - T_0/\tau)(-C_V d\tau)$. Utført arbeid blir:

$$W = \int dW = -\int_T^{T_0} (1 - T_0/\tau) C_V d\tau = C_V(T - T_0) - C_V T_0 \ln(T/T_0).$$

d) Ved adiabatisk ekspansjon er $pV^\gamma =$ konstant og $TV^{\gamma-1} =$ konstant (med $\gamma = C_p/C_V$) for ideell gass, og vi har dessuten $pV = nRT$. Dermed:

$$\begin{aligned} W_a &= \int_V^{V_0} p_1 dV_1 = \int_V^{V_0} p(V/V_1)^\gamma dV_1 \\ &= \frac{pV}{\gamma - 1}[-(V_1/V_0)^{\gamma-1} + 1] = \frac{nRT}{\gamma - 1}(-T_0/T + 1) = C_V(T - T_0). \end{aligned}$$

Ved isoterm kompresjon med temperatur T_0 er $pV = p_1 V_1 = p_0 V_0 = nRT_0$, slik at

$$\begin{aligned} W_i &= \int_{V_0}^{V} p_1 dV_1 = nRT_0 \int_{V_0}^{V} \frac{dV_1}{V_1} \\ &= nRT_0 \ln(V/V_0) = \frac{nRT_0}{\gamma - 1} \ln(V/V_0)^{\gamma-1} = -C_V T_0 \ln(T/T_0). \end{aligned}$$

(Her er V/V_0 skrevet om til $(V/V_0)^{(\gamma-1)/(\gamma-1)}$ i omskrivingen i siste linje, for å kunne innføre T/T_0. Og faktoren $\gamma - 1$ kan skrives som $C_p/C_V - 1 = (C_p - C_V)/C_V = nR/C_V$. Vi ser at summen av W_a og W_i tilsvarer $W_{\max}$.

Oppgave 3

a) Med gass, og arbeid pdv, har vi $df = du - Td\sigma - \sigma dT = -pdv - \sigma dT$, som betyr at $\sigma = -(\partial f/\partial T)_p = +k\partial(T \ln z)/\partial T$. Konstant p i gass-systemet er analogt til konstant magnetfelt h i et magnetisk system, men temperaturen T opptrer på samme vis uansett type system, så uttrykket for entropien σ blir det samme.

b) Den deriverte av $\cosh x$ er $\sinh x$, og $\tanh x = \sinh x/\cosh x$. Dermed:

$$\begin{aligned} \sigma &= k\frac{\partial}{\partial T}\left[T \ln\left(2\cosh\beta h\right)\right] \\ &= k\left[\ln 2 + \ln\cosh\beta h + T\frac{1}{2\cosh\beta h}\cdot 2\sinh\beta h \cdot (-h/kT^2)\right] \\ &= k\left[\ln 2 + \ln\cosh\beta h - \beta h \tanh\beta h\right]. \end{aligned}$$

Dvs, en funksjon av produktet βh, som antydet i oppgaveteksten. Hvis vi nå spør ”hva er σ som funksjon av m og T?” (analogt til $\sigma(V,T)$ i gass-system), innser vi at σ blir en funksjon av kun m, dvs uavhengig av T, siden $m = m(\beta h)$. For å bestemme funksjonen $\sigma(m)$ må vi invertere $m(\beta h)$, dvs bestemme funksjonen $y(m)$, med $y \equiv \beta h$. Vi har $\tanh x = (z - 1/z)/(z + 1/z) = (z^2 - 1)/(z^2 + 1)$, der vi har innført $z = e^x$. Dermed:

$$\begin{aligned} m &= \frac{z^2 - 1}{z^2 + 1} \\ (z^2 + 1)m &= z^2 - 1 \\ z^2 &= \frac{1 + m}{1 - m} \\ x &= \beta h = \ln\sqrt{\frac{1 + m}{1 - m}} = \frac{1}{2}\ln\frac{1 + m}{1 - m}. \end{aligned}$$

Vi trenger også $\cosh x$ uttrykt ved m:

$$\begin{aligned} m &= \tanh x = \frac{\sinh x}{\cosh x} = \frac{\sqrt{\cosh^2 x - 1}}{\cosh x} \\ \Rightarrow m^2\cosh^2 x &= \cosh^2 x - 1 \\ \Rightarrow \cosh x &= \frac{1}{\sqrt{1 - m^2}}. \end{aligned}$$

Dermed:

$$\begin{aligned} \sigma &= k\left[\ln 2 - \frac{1}{2}\ln(1 + m) - \frac{1}{2}\ln(1 - m) - \frac{1}{2}m\ln(1 + m) + \frac{1}{2}m\ln(1 - m)\right] \\ &= k\left[\ln 2 - \frac{1}{2}(1 + m)\ln(1 + m) - \frac{1}{2}(1 - m)\ln(1 - m)\right], \end{aligned}$$

som vi skulle vise.

c) Antall mikrotilstander W i et system med i alt N spinn og et antall N_+ spinn som peker med magnetfeltet og et antall N_- spinn som peker mot magnetfeltet, må være bestemt ved hvor mange ulike måter vi kan ”trekke” N_+ med spinn ”opp” og N_- med spinn ”ned”, dvs

$$W = \frac{N!}{N_+!N_-!}.$$

Og vi har sammenhengene $N = N_+ + N_-$ og $Nm = N_+ - N_-$, som gir

$$N_+ = \frac{1}{2}(1+m)N \quad \text{og} \quad N_- = \frac{1}{2}(1-m)N.$$

Med Boltzmanns prinsipp blir entropien følgelig

$$\begin{aligned}
S &= k \ln W = k(\ln N! - \ln N_+! - \ln N_-!) \\
&= k(N \ln N - N - (N_+ \ln N_+ - N_+) - (N_- \ln N_- - N_-)) \\
&= k(-N_+ \ln \frac{N_+}{N} - N_- \ln \frac{N_-}{N}) \\
&= kN(-\frac{1}{2}(1+m)\ln((1+m)/2) - \frac{1}{2}(1-m)\ln((1-m)/2)) \\
&= Nk\left[\ln 2 - \frac{1}{2}(1+m)\ln(1+m) - \frac{1}{2}(1-m)\ln(1-m)\right],
\end{aligned}$$

dvs det samme som funnet i punkt *b*.
[Spesialtilfeller: Hvis T er forskjellig fra null, vil $h = 0$ gi $m = 0$, som er rimelig: Like stor sjanse for spinn opp og spinn ned, og i middel null magnetisk moment pr spinn. Uttrykket for σ gir $\sigma(0) = k \ln 2$, som er rimelig: Med $h = 0$ er det $W = 2$ like sannsynlige mikrotilstander pr spinn. Den andre ytterlighet er at $\beta h \gg 1$ (evt $\beta h \ll -1$), dvs magnetfeltet er så sterkt at alle spinn foretrekker å ligge i samme retning som det påtrykte feltet. Da blir $m = \tanh \beta h \simeq 1$ (evt $m \simeq -1$ hvis $h < 0$), og entropien blir $\sigma(1) = k(\ln 2 - (1/2) \cdot 2 \ln 2 - (1/2) \cdot 0) = 0$. (Det siste leddet i parentesen blir null fordi x går raskere mot null enn $\ln x$ går mot minus uendelig når x går mot null.) Igjen et rimelig resultat: Med alle spinn i samme retning er det kun $W = 1$ mikrotilstand som er mulig.]

d) Når magnetfeltet h skrus på isotermt, vil magnetiseringen $m = \tanh \beta h$ øke. Når så magnetfeltet slås av igjen, uten termisk kobling til omgivelsene, vil systemets entropi ikke endre seg, ettersom σ bare avhenger av m. Uendret magnetisering, $m_1 = m_2$ betyr $\tanh \beta_1 h_1 = \tanh \beta_2 h_2$, og dermed $\beta_1 h_1 = \beta_2 h_2$, eller

$$T_1 = T_2 h_1 / h_2 < T_2.$$