

FYS2160 - Oblig 2

Aleksander Hansen

27. november 2012

Oppgave 1

a) Termodynamikkens 1. lov sier:

$$dU = Q + W$$

For en ideell gass som ekspanderer adiabatisk er $Q = 0$. Vi har at,

$$dU = W = -PdV \quad (\text{a})$$

Vi skriver nå idealgassloven på differentialform:

$$d(PV) = d(nRT)$$

$$PdV + VdP = nRdT$$

$$PdV = nRdT - VdP$$

Vi kan nå bruke dette uttrykket for arbeidet i likning (a), samt at for en ideell gass er $dU = \frac{f}{2}nRdT$:

$$\frac{f}{2}nRdT = -nRdT + VdP$$

$$\left(\frac{f}{2} + 1\right)nRdT = VdP$$

$$\frac{dT}{dP} = \left(\frac{f}{2} + 1\right)^{-1} \frac{V}{nR} = \frac{2}{f+2} \frac{T}{P}$$

Hvor vi i siste linje har brukt at, $\frac{v}{nR} = \frac{T}{P}$ fra idealgassloven.

b) Vi bruker kjerneregelen på gradienten, og uttrykker den som produktet av likning (1) og (2) i oppgaveteksten.

$$\frac{dT}{dz} = \frac{dT}{dP} \frac{dP}{dz} = \frac{2}{f+2} \frac{T}{P} \left(-\frac{mg}{kT}\right) P$$

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{2mg}{(f+2)k}$$

c) Vi starter med termodynamikkens 1. lov:

$$dU = Q + W$$

Varmen frigjort ved kondensasjon av vanndampen kan uttrykkes som $Q = -Ldn_w$. Her L er lik energien som frigjøres ved kondensasjon av vanndamp per stoffmengde (og energien som trengs for å fordampe samme mengde vann), altså den spesifikke latente varmen. Minustegnet kommer av at dn_w er en infinitesimal endring i mengden vanndamp,

slik at hvis endringen er negativ, altså at en positiv mengde vanndamp har kondenser, så er Q positiv.

Hvis vi behandler luft som en ideell gass, noe som ikke er så langt unna sannheten ved "normale" temperaturer, har vi som før at $dU = \frac{f}{2}nRdT$. Vi får:

$$\frac{f}{2}nRdT = -Ldn_w - PdV$$

Bruker vi nå idealgassloven på differentialform igjen, ved å bytte ut PdV , får vi:

$$\begin{aligned}\frac{f}{2}nRdT &= -Ldn_w - nRdT + VdP \\ \left(\frac{f}{2} + 1\right)nRdT &= VdP - Ldn_w\end{aligned}$$

Substituerer vi $V = \frac{nRT}{P}$ fra idealgasloven får vi:

$$\left(\frac{f+2}{2}\right)nRdT = \frac{nRT}{P}dP - Ldn_w$$

Vi kan nå løse denne likningen mhp. dT :

$$dT = \frac{2}{f+2} \frac{T}{P} dP - \frac{2}{f+2} \frac{L}{nR} dn_w$$

For luft er $\gamma \approx \frac{7}{5}$, noe som medfører at $f \approx 5$. Slik ender vi tilslutt opp med relasjonen:

$$dT = \frac{2}{7} \frac{T}{P} dP - \frac{2}{7} \frac{L}{nR} dn_w$$

- d) Vi vet fra likning (4) at, $n_w = n_w(P_v, P)$. Den totalderiverte kan da skrives på formen:

$$\frac{dn_w}{dz} = \frac{\partial n_w}{\partial P_v} \frac{dP_v}{dz} + \frac{\partial n_w}{\partial P} \frac{dP}{dz} \quad (\text{b})$$

Vi har også at:

$$\frac{dP_v}{dz} = \frac{dP_v}{dT} \frac{dT}{dz}$$

Hvor vi kan bruke Clausius-Clapeyron-likningen, $\frac{dP}{dT} = \frac{L_t}{T\Delta V}$, til å kvitte oss med $\frac{P_v}{dT}$. Her er L_t den (totale) latente varmen i en gitt stoffmengde, slik at $L_t = L \cdot n$. Antar vi da at volumendringen er $\Delta V = \frac{n_w RT}{P_v}$, blir,

$$\begin{aligned}\frac{dP_v}{dz} &= \frac{L_t}{T\Delta V} \frac{dT}{dz} = \frac{L_t P_v}{n_w RT^2} \frac{dT}{dz} \\ \frac{dP_v}{dz} &= \frac{L P_v}{n RT^2} \frac{dT}{dz}\end{aligned} \quad (\text{c})$$

Og siden $n_w = \frac{n P_v}{P}$, kan vi finne uttrykk for de partiellderiverte:

$$\frac{\partial n_w}{\partial P_v} = \frac{n}{P} \quad , \quad \frac{\partial n_w}{\partial P} = -\frac{n P_v}{P^2}$$

Vi kan nå bruke disse, samt likning (c) i likning (b) slik at vi får:

$$\frac{dn_w}{dz} = \frac{n}{P} \frac{L P_v}{R T^2} \frac{dT}{dz} - \frac{n}{P^2} P_v \frac{dP}{dz}$$

- e) Ser vi på det totale temperatur differentsialet, likning (3) i oppgaveteksten, kan vi identifisere at:

$$\frac{\partial T}{\partial P} = \frac{2}{7} \frac{T}{P} \quad , \quad \frac{\partial T}{\partial n_w} = -\frac{2}{7} \frac{L}{n R}$$

Temperaturgradienten kan uttrykkes som:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\partial T}{\partial P} \frac{dP}{dz} + \frac{\partial T}{\partial n_w} \frac{dn_w}{dz}$$

Vi setter så inn de partiellderiverte over, samt likning (5) i oppgaveteksten og får:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dz} &= \frac{2}{7} \frac{T}{P} \frac{dP}{dz} - \frac{2}{7} \frac{L}{n R} \left(\frac{n}{P} \frac{L P_v}{R T^2} \frac{dT}{dz} - \frac{n}{P^2} P_v \frac{dP}{dz} \right) \\ \left[1 + \frac{2}{7} \frac{P_v}{P} \left(\frac{L}{R T} \right)^2 \right] \frac{dT}{dz} &= \frac{2}{7} \left(\frac{T}{P} + \frac{L P_v}{R P^2} \right) \frac{dP}{dz} \end{aligned}$$

Vi setter deretter inn barometerlikningen, likning (2) i oppgaveteksten, og får:

$$\begin{aligned} \left[1 + \frac{2}{7} \frac{P_v}{P} \left(\frac{L}{R T} \right)^2 \right] \frac{dT}{dz} &= \frac{2}{7} \left(\frac{T}{P} + \frac{L P_v}{R P^2} \right) \left(-\frac{mg}{kT} P \right) \\ &= - \left(\frac{2}{7} \frac{mg}{k} \right) \left(1 + \frac{P_v}{P} \frac{L}{R T} \right) \\ \frac{dT}{dz} &= - \left(\frac{2}{7} \frac{Mg}{R} \right) \frac{1 + \frac{P_v}{P} \frac{L}{R T}}{1 + \frac{2}{7} \frac{P_v}{P} \left(\frac{L}{R T} \right)^2} \end{aligned}$$

Hvor vi i siste linje har brukt at, $\frac{M}{R} = \frac{N_A m}{N_A k} = \frac{m}{k}$. Her er M massen *per* mol luftmolekyler, altså den molare massen til luft, ikke massen *av* 1 mol luft slik oppgaveteksten sier. Ellers lager ikke enhetene mening.

f) De numeriske verdien på konstantene er: $M = 0.029 \text{ kg/mol}$, $R = 8.31 \text{ J/molK}$, $L = 40.68 \text{ kJ/mol}$ og $g = 9.8 \text{ m/s}^2$.

For $T = 0^\circ\text{C} \approx 273 \text{ K}$ og $P = 1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$ er $P_v(0^\circ\text{C}) = 0.6 \text{ kPa}$, og vi har at temperaturgradienten er:

$$\begin{aligned}\frac{dT}{dz} &= - \left(\frac{2 \times 0.029 \times 9.8}{7 \times 8.31} \right) \frac{1 + \frac{0.6 \times 40.68 \cdot 10^4}{100 \times 8.31 \times 273}}{1 + \frac{2 \times 0.6}{7 \times 100} \left(\frac{40.68 \cdot 10^4}{8.31 \times 273} \right)^2} \\ &= -6.92 \dots \approx -6.9 \text{ K/km}\end{aligned}$$

Og for, $T = 25^\circ\text{C} \approx 298 \text{ K}$ og $P = 1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$ er $P_v(25^\circ\text{C}) = 3.2 \text{ kPa}$. Da har vi at temperaturgradienten er:

$$\begin{aligned}\frac{dT}{dz} &= - \left(\frac{2 \times 0.029 \times 9.8}{7 \times 8.31} \right) \frac{1 + \frac{3.2 \times 40.68 \cdot 10^4}{100 \times 8.31 \times 298}}{1 + \frac{2 \times 3.2}{7 \times 100} \left(\frac{40.68 \cdot 10^4}{8.31 \times 298} \right)^2} \\ &= -4.26 \dots \approx -4.3 \text{ K/km}\end{aligned}$$

Jeg vet ikke helt om jeg forstår spørsmålet, men resultatene er forskjellige fordi,

$$\frac{1 + \frac{P_v}{P} \frac{L}{RT}}{1 + \frac{2}{7} \frac{P_v}{P} \left(\frac{L}{RT} \right)^2} \neq K$$

hvor K er en konstant.

Oppgave 2

a) For et diatomisk molekyl ved romtemperatur er,

$$Z_{trans} = \frac{V}{v_Q}$$

Der v_Q er kvantevolumet gitt av likning 7 i oppgaveteksten og V er det totale volumet.

$$Z_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-\epsilon_{vib}/kT}}$$

Når atomene i molekylet er av ulik type (CO) er,

$$Z_{rot} = \frac{kT}{\epsilon_{rot}}$$

Mens hvis de er like (N_2) er,

$$Z_{rot} = \frac{kT}{2\epsilon_{rot}}$$

Når det ikke er elektronisk degenerasjon er $Z_e = 1$.

Vi har at for $T = 298K$:

$$v_Q = \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{\frac{3}{2}} \approx 3.1 \times 10^{-32} m^3$$

$$Z_{vib} \approx 1.1$$

$$Z_{rot} \approx 102.6 \quad (\text{CO})$$

$$Z_{rot} \approx 51.3 \quad (N_2)$$

b) For N identiske diatomiske molekyler (som ikke vekselvirker) er,

$$\begin{aligned} Z_N &= \frac{1}{N!} (Z_{trans} Z_{rot} Z_{vib} Z_e)^N \\ &= \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{v_Q} \frac{1}{1 - e^{-\epsilon_{vib}/kT}} \frac{kT}{\epsilon_{rot}} \right)^N \end{aligned}$$

Den totale energien er gitt ved:

$$\begin{aligned} U_{total} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -N \ln(V\beta) + N \ln[v_Q(1 - e^{-\epsilon_{vib}/\beta})\epsilon_{rot}] + \ln N! \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} N \ln \beta + \frac{\partial}{\partial \beta} N \ln v_Q + \frac{\partial}{\partial \beta} N \ln(1 - e^{-\epsilon_{vib}/\beta}) \\ &= N \left[-\frac{1}{\beta} + \frac{1}{v_Q} \frac{\partial}{\partial \beta} v_Q + \frac{1}{(1 - e^{-\epsilon_{vib}/\beta})} \frac{\partial}{\partial \beta} (1 - e^{-\epsilon_{vib}/\beta}) \right] \end{aligned}$$

Vi har:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} v_Q &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{h^2}{2\pi m \beta} \right) = \frac{3}{2} \left(\frac{h^2}{2\pi m \beta} \right)^{1/2} \left(-\frac{h^2}{2\pi m \beta^2} \right) \\ &= \frac{3}{2} v_Q^{1/3} v_Q^{2/3} \frac{1}{\beta} = \frac{3v_Q}{2\beta} \end{aligned}$$

og,

$$\frac{\partial}{\partial \beta} (1 - e^{-\epsilon_{vib}/\beta}) = \epsilon_{vib} e^{-\epsilon_{vib}/\beta}$$

Energien blir da:

$$U_{total} = N \left[\frac{1}{\beta} - \frac{3}{2\beta} - \frac{\epsilon_{vib} e^{-\epsilon_{vib}/\beta}}{(1 - e^{-\epsilon_{vib}/\beta})} \right] = \frac{5}{2} N k T + \frac{N \epsilon_{vib}}{e^{\epsilon_{vib}/kT} - 1}$$

Trekker vi nå fra $U_{trans} = \frac{3}{2} N k T$ for en ideell gass finner vi den indre energien:

$$U_{indre} = N k T + \frac{N \epsilon_{vib}}{e^{\epsilon_{vib}/kT} - 1}$$

Vi ser at dette uttrykket holder for alle $kT \gg \epsilon_{rot}$.

I grensen $kT \ll \epsilon_{vib}$ har vi:

c) Vi har at entropien er gitt ved:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}$$

og $F = -k \ln Z$. Vi får da:

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_{V,N} [-NkT(\ln V + \ln Z_{indre} - \ln N - \ln v_Q + 1)] \\ &= Nk \ln V + Nk \ln Z_{indre} + NkT \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{indre} - Nk \ln N \\ &\quad - Nk \ln v_Q - NkT \frac{\partial}{\partial T} \ln v_Q + Nk \\ S &= Nk \ln \frac{V}{Nv_Q} Z_{indre} + Nk + NkT \frac{\partial}{\partial T} Z_{indre} - NkT \frac{\partial}{\partial T} \ln v_Q \end{aligned}$$

For en diatomisk gass ved romtemperatur er (og $Z_e = 1$):

$$Z_{indre} = Z_{rot} = \frac{kT}{\epsilon_{rot}}$$

Vi får da:

$$NkT \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{indre} = NkT \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{rot} = NkT \frac{\epsilon_{rot}}{kT} \frac{\partial}{\partial T} \frac{kT}{\epsilon_{rot}} = Nk$$

og,

$$NkT \frac{\partial}{\partial T} \ln v_Q = -\frac{3}{2}Nk$$

Vi får da tilslutt at:

$$S = Nk \ln \left(\frac{V}{Nv_Q} Z_{rot} \right) + Nk + Nk + \frac{3}{2}Nk$$

$$S = Nk \left[\ln \left(\frac{V}{Nv_Q} Z_{rot} \right) + \frac{7}{2} \right]$$

For 1 mol gass ved atmosfærisk trykk og ved romtemperatur er entropien:

$$S \approx 189 \quad (\text{CO})$$

$$S \approx 182 \quad (\text{N}_2)$$

Verdiene gitt i boka er:

$$S = 197.67 \quad (\text{CO})$$

$$S = 191.61 \quad (\text{N}_2)$$

Verdiene vi fikk er altså ca. 5% mindre enn hva de faktisk er. Entropien er forskjellig for de to gassene fordi de har forskjellig Z_{rot} .

d) Det kjemiske potensialet er gitt ved,

$$\begin{aligned}\mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \frac{\partial}{\partial N} - NkT(\ln V + \ln Z_{indre} - \ln N - \ln v_Q + 1) \\ &= -kT(\ln V + \ln Z_{indre} - \ln N - 1 - \ln v_Q + 1) \\ \mu &= -kT \ln \left(\frac{V}{Nv_Q} Z_{indre} \right) = -kT \ln \left(\frac{V}{Nv_Q} Z_{rot} Z_{vib} \right)\end{aligned}$$

Z_{rot} er forskjellig for CO og N_2 .

e) Vi har at:

$$\begin{aligned}\bar{E} &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{g_0 E_0 e^{-E_0 \beta} + g_1 E_1 e^{-E_1 \beta}}{g_0 e^{-E_0 \beta} + g_1 e^{-E_1 \beta}} = \frac{E_0 + \frac{g_1}{g_0} E_1 e^{-\Delta E \beta}}{1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\Delta \beta}} \\ &= \left(E_0 + \frac{g_1}{g_0} E_1 e^{-\Delta E \beta} \right) \left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\Delta \beta} \right)^{-1} \\ &= E_0 + \frac{g_1}{g_0} E_1 e^{-\Delta E \beta} - \frac{g_1}{g_0} E_0 e^{-\Delta E \beta} - \left(\frac{g_1}{g_0} \right)^2 E_1 e^{-2\Delta E \beta} \\ \bar{E} &\approx E_0 + \Delta E e^{-\Delta E \beta}\end{aligned}$$

Vi har:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \dots$$