

Obligatorisk oppgavesett 2 for FYS2160, høsten 2012

Oppgave 1:

I troposfæren (de laveste 10–15 km av atmosfæren) vil temperaturen normalt synke med økende høyde, siden lavere luftlag varmes opp av infrarød stråling fra bakken som igjen varmes opp av solinnstråling. Dersom absoluttverdien av temperaturgradienten, $|\frac{dT}{dz}|$, overstiger en viss kritisk verdi, vil det inntreffe konveksjon der varm luft stiger opp. Grunnet trykkvariasjonen med høyden vil den stigende luftmassen utvides adiabatisk og avkjøles. Betingelsen for fortsatt konveksjon er at den stigende luftmassen må forbli varmere enn omkringliggende luft på tross av adiabatisk avkjøling.

- a) Bruk termodynamikkens 1. lov og idealgassloven til å vise at for en ideell gass som ekspanderer adiabatisk, er temperatur og trykk relatert gjennom differensialligningen:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{2}{f+2} \frac{T}{P} . \quad (1)$$

- b) I oppgave 1.16 i læreboka utledet vi at variasjonen i lufttrykket med høyden z er gitt ved:

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{mg}{kT} P . \quad (2)$$

Bruk dette resultatet (kalt barometerligningen) til å utlede en formel for den kritiske temperaturgradienten $\frac{dT}{dz}$ for konveksjon. Svaret skal bli en konstant, uavhengig av T og P , som tilsvarer ca. $-10^\circ\text{C}/\text{km}$. Denne kritiske temperaturgradienten for tørr luft er en viktig meteorologisk størrelse.

- c) Når *fuktig* luft ekspanderer adiabatisk, vil vanndamp kondensere til flytende vann. Frigjøringen av kondensasjonsvarme vil redusere avkjølingen for den stigende luftmassen, og gjøre at konveksjon skjer lettere. Vi antar at vanndampen bare utgjør en liten del av den totale luftmassen. Bruk termodynamikkens 1. lov til å vise følgende relasjon for en gitt luftmasse (n mol luft) når n_w mol vanndamp er tilstede:

$$dT = \frac{2}{7} \frac{T}{P} dP - \frac{2}{7} \frac{L}{nR} dn_w . \quad (3)$$

der L er fordampningsvarmen for 1 mol vann, og $R = N_A k$ er den universelle gasskonstanten.

- d) Vi antar at lufta er mettet med vanndamp under hele prosessen. Forholdet $\frac{n_w}{n}$ der n_w er antall mol vanndamp og n antall mol luft i luftmassen (n er konstant) er da en kjent funksjon av temperatur og trykk. Forklar hvorfor dette forholdet kan skrives:

$$\frac{n_w}{n} = \frac{P_v(T)}{P} , \quad (4)$$

der P er lufttrykket og $P_v(T)$ er det temperaturavhengige damptrykket. Uttrykk deretter den deriverte $\frac{dn_w}{dz}$ som funksjon av $\frac{dT}{dz}$, $\frac{dP}{dz}$ og damptrykket $P_v(T)$. Bruk deretter Clausius-Clapeyron-ligningen til å eliminere $\frac{dP_v}{dT}$ (**hint:** anta at volumendringen ved fordampning er tilnærmet lik dampvolumet ved det aktuelle partialtrykket, P_v). Resultatet skal bli relasjonen:

$$\frac{dn_w}{dz} = \frac{n}{P} \frac{LP_v}{RT^2} \frac{dT}{dz} - \frac{n}{P^2} P_v \frac{dP}{dz} . \quad (5)$$

- e) Kombiner uttrykkene fra c) og d) for å utlede en formel som relaterer temperaturgradienten $\frac{dT}{dz}$ og trykkgradienten $\frac{dP}{dz}$. Sett til slutt inn barometerligningen for $\frac{dP}{dz}$, og vis at resultatet blir:

$$\frac{dT}{dz} = - \left(\frac{2}{7} \frac{Mg}{R} \right) \frac{1 + \frac{P_v}{P} \frac{L}{RT}}{1 + \frac{2}{7} \frac{P_v}{P} \left(\frac{L}{RT} \right)^2} . \quad (6)$$

Her er M massen av 1 mol luftmolekyler, $M = N_A m$.

- f) Størrelsen $\frac{dT}{dz}$ er nå den kritiske temperaturgradienten for fuktig luft. Hvis absoluttverdien $|\frac{dT}{dz}|$ overstiger denne grensen grunnet oppvarming fra bakken, vil fuktig luft spontant undergå konveksjon samtidig som vanndamp kondenseres og danner haugskyer og bygeskyer.

Beregn $\frac{dT}{dz}$ ved atmosfæretrykk (1 bar), ved $T = 25^\circ$ og ved $T = 0^\circ$. Forklar hvorfor resultatene er forskjellige, og diskuter implikasjonene for været. Forklar kort og kvalitativt hva som skjer i større høyde der trykket er lavere.

Oppgave 2:

Vi skal studere de ideelle diatomige gassene CO og N_2 , som har samme molekylmasse. Kvantevolumet for en ideell gass er gitt ved:

$$v_Q = \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} . \quad (7)$$

Vi antar at begge typer molekyler har rotasjonsparametre $\epsilon_{\text{rot}} = 0.00025$ eV. Vi antar videre at molekyllene ved høy nok temperatur kan vibrere harmonisk, med vibrasjonskvant $h\nu = \epsilon_{\text{vib}} = 0.1$ eV. Vi ser bort fra eventuelle elektroniske frihetsgrader.

- a) Enpartikkel-partisjonsfunksjonen Z_1 for et diatomig molekyl kan uttrykkes:

$$Z_1 = Z_{\text{trans}} Z_{\text{indre}} = Z_{\text{trans}} Z_{\text{rot}} Z_{\text{vib}} Z_e . \quad (8)$$

Skriv ned uttrykk for Z_{trans} , Z_{rot} og Z_{vib} som er gyldige i temperaturområdet rundt romtemperatur. Hva blir Z_e i fravær av elektronisk degenerasjon i grunntilstanden eller elektronisk eksitasjon? Beregn v_Q , Z_{rot} og Z_{vib} for $T = 298$ K. **Hint:** Er samtlige rotasjonskvantetall j tillatt for begge typer molekyler?

- b) Skriv ned uttrykket for partisjonsfunksjonen Z_N for en gass bestående av N (identiske) diatomige molekyler. Finn et uttrykk for indre energi U for gassen som er gyldig for alle $kT \gg \epsilon_{\text{rot}}$. Hva blir U og C_V i grensene $kT \ll \epsilon_{\text{vib}}$ og $kT \gg \epsilon_{\text{vib}}$? Drøft resultatene i lys av ekvipartisjonsteoremet.
- c) Vis at S ved romtemperatur tilnærmet kan uttrykkes som:

$$S \approx Nk \left[\ln \left(\frac{V Z_{\text{rot}}}{N v_Q} \right) + \frac{7}{2} \right] . \quad (9)$$

Beregn entropien S for 1 mol CO-gass og 1 mol N_2 -gass ved romtemperatur og atmosfæretrykk, og sammenlign med verdiene tabulert bak i læreboka. Hvorfor har de to gasstypene forskjellig entropi?

- d) Finn et uttrykk for det kjemiske potensialet μ ved romtemperatur. Bestem verdien av μ for CO-gassen og N₂-gassen ved romtemperatur og atmosfæretrykk. Angi resultatet i elektronvolt (eV). Kommenter kort differansen i μ mellom de to gassene. Hva blir μ for en diatomig gass ved lave temperaturer, der $kT \ll \epsilon_{\text{rot}}$? Diskuter temperaturavhengigheten av det kjemiske potensialet ved konstant partikkeltetthet (**hint:** betrakt funksjonen $x \ln x$ for å finne avhengigheten i grensen $T \rightarrow 0$).
- e) Et tonivåsystem har partisjonsfunksjonen:

$$Z = g_0 e^{-E_0/kT} + g_1 e^{-E_1/kT} , \quad (10)$$

der E_0 og E_1 er energiene og g_0 og g_1 degenerasjonsgradene for de respektive nivåene. Vis at midlere energi tilnærmet er gitt som:

$$\bar{E} \approx E_0 + \frac{g_1}{g_0} \Delta E e^{-\Delta E/kT} , \quad (11)$$

og varmekapasiteten pr. partikkel er gitt som:

$$\frac{C_V}{N} \approx k \frac{g_1}{g_0} \left(\frac{\Delta E}{kT} \right)^2 e^{-\Delta E/kT} , \quad (12)$$

når $\Delta E = E_1 - E_0$ og $kT \ll \Delta E$.

Vi betrakter nå rotasjon i en lavtemperatur-situasjon der $kT \ll \epsilon_{\text{rot}}$. For CO-gassen er alle rotasjonskvantetall $j = 0, 1, 2, \dots$ tillatt. N₂-gassen forekommer i to varianter m.h.t. relativ orientering av N-kjernenes egenspinn, ortonitrogen (2/3 av N₂-molekylene, bare like j tillatt) og paranitrogen (1/3 av N₂-molekylene, bare odde j tillatt). Vi antar at fordelingen av spinnorienteringene ikke endrer seg med temperaturen.

Finn Z_{rot} for CO, for ortonitrogen og for paranitrogen i dette temperaturområdet. Bestem så varmekapasiteten C_V for CO-gassen og N₂-gassen, og lag en kvalitativ skisse som sammenligner $C_V(T)$ for de to gassene ved lav temperatur. **Hint:** Beregn temperaturene som gir $kT = \Delta E$ (energispørnet som inngår i uttrykket for C_V) for de to gassene (forutsatt at de fortsatt er i gassform).