

Räkneövning i termodynamik, hösten 2000

Räkneövning 1: första huvudsatsen (kapitel 1)

Jan Lagerwall
E-post: jpf@fy.chalmers.se

-
1. (1.1) Visa att det för en *kvastatisk, adiabatisk* process i en *ideal gas* med *konstanta värmekapaciteter*, gäller att

$$PV = \text{konstant !}$$

Vad innebär egentligen förutsättningarna?

- *Kvastatisk* => reversibel (vi förutsätter att vi inte har någon hysteres, d.v.s. att friktionen är noll för den process som sker) => $\delta W = -PdV$
- *Adiabatisk* => ingen värmeutväxling => T konstant (ej isoterm), $\delta Q = 0$
[*Adiabatisk* är uppbyggt av grekiskans *a* = inte + *dia* = genom + *bainein* = gå.]
- => **Första huvudsatsen:**

$$\delta Q = dE + PdV = 0 \quad (\text{EQ 1.1})$$

- *Ideal gas* =>

$$PV = RT \quad (\text{EQ 1.2})$$

I allmänna gaslagen borde vi egentligen ha ett n för antal mol i början av högerledet men vi kan förenkla beräkningarna genom att studera en mol av gasen. Värmekapaciteterna som dyker upp blir följaktligen de *molära* värmekapaciteterna.

Låt oss utgå från vårt uttryck för första huvudsatsen. För att komma någon vart måste vi hitta ett lämpligt uttryck för dE . I detta fall är det enkelt eftersom vi studerar en *ideal gas*. Enligt avsnitt 1.3, sida 20, i Mandl vet vi att **energin då endast beror av temperaturen**. Alltså kan vi nu skriva om första huvudsatsen på följande form:

(1.1) Visa att det för en kvasistatisk, adiabatisk process i en ideal gas med

$$dQ = \frac{E}{T} dT + PdV = 0 \quad (\text{EQ 1.3})$$

Genom att använda **allmänna gaslagen** kan vi nu göra oss av med trycket:

$$dQ = \frac{E}{T} dT + RT \frac{dV}{V} = 0 \quad (\text{EQ 1.4})$$

Förfaktorerna till bägge termer i ekvation 1.4 kan skrivas i termer av värmekapaciteterna för gasen:

$$C_V = \frac{dQ}{dT} = \frac{E}{T} \quad (\text{EQ 1.5})$$

vilket följer av första huvudsatsen med villkoret att V är konstant. För den andra förfaktorn utnyttjar vi resultatet på sida 20 i Mandl:

$$R = C_P - C_V \quad (\text{EQ 1.6})$$

Sammanfogar vi nu ekvation 1.4, 1.5 och 1.6 får vi följande användbara resultat:

$$C_V \frac{dT}{T} + (C_P - C_V) \frac{dV}{V} = 0 \quad (\text{EQ 1.7})$$

där jag också tagit mig friheten att dividera hela härligheten med T . Ett uttryck som ser ut på detta vis (observera att C_P och C_V är konstanter) är upplagt för integration och då får vi:

$$C_V \ln T = (C_V - C_P) \ln V + \ln k \quad (\text{EQ 1.8})$$

där k är en konstant (eftersom alla andra termer är logaritmer så är det listigt att direkt skriva den nya konstanten som en logaritm). Med hjälp av logaritmlagarna skriver vi om detta på formen:

$$\ln T^{C_V} = \ln (kV^{(C_V - C_P)}) \quad (\text{EQ 1.9})$$

vilket innebär att

$$T^{C_V} V^{C_P - C_V} = k \quad (\text{EQ 1.10})$$

Eftersom vi i slututtrycket skulle ha $= C_P/C_V$ istället för de värmekapaciteterna, så upphöjer vi allting med $1/C_V$ och får:

$$TV^{-1} = k' \quad (\text{EQ 1.11})$$

Nu är vi väldigt nära målet men för att åter få in trycket i uttrycket får vi än en gång använda allmänna gaslagen:

$$TV^{-1} = \frac{PV}{R}V^{-1} = PV \frac{1}{R} = k'$$

och därmed är vi framme:

$$PV = k'' \quad (\text{EQ 1.12})$$

V.S.V.

Detta resultat (liksom ekvation 1.11) är mycket användbart om vi skall jämföra två tillstånd i en adiabatisk process på en ideal gas.

En kommentar om förhållandet mellan värmekapaciteterna, $\gamma = C_p/C_v$, kan vara på sin plats här. Detta förhållande är alltid större än 1 (annars skulle R enligt *ekvation 1.6* vara negativ) vilket alltså betyder att C_p alltid är större än C_v . Detta innebär att det alltså åtgår mer värme för att höja temperaturen då volymen får öka än om den är fix. Varför är det så?

SVAR: volymökningen utgör ett arbete ($W = -PdV$) och innebär därmed att energi går förlorad. Skillnaden mellan de två sorternas värmekapacitet motsvarar alltså denna förlust.

2. (1.3) Beräkna arbetet som uträttas på en mol av en *ideal gas* vid en *adiabatisk kvasistatisk* kompression från volymen V_1 till volymen V_2 !

Vi börjar som vanligt med att analysera förutsättningarna:

- *Kvasistatisk* => reversibel (återigen förutsätter vi att vi inte har någon hysteres) => $dW = -PdV$
- *Adiabatisk* => $dQ = 0$
- => **Första huvudsatsen:**

$$dQ = dE + PdV = 0 \quad (\text{EQ 2.1})$$

Vi söker arbetet som för det kvasistatiska fallet alltså blir:

$$W = \int_0^W dW = - \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (\text{EQ 2.2})$$

Eftersom vi inte vet något explicit om trycket måste vi hitta någon lämplig ersättning för P i detta uttryck. En variant är att vi utnyttjar det vi just kom fram till i uppgift 1.1, nämligen att tryck och volym vid en adiabatisk process på en ideal gas är relaterade enligt:

$$PV = k \quad (\text{EQ 2.3})$$

(1.3) Beräkna arbetet som uträttas på en mol av en ideal gas vid en adiabatisk

Då kan vi skriva om ekvation 2.2:

$$W = -k \int_{V_1}^{V_2} V^{-k} dV = \frac{-k}{1-k} (V_2^{1-k} - V_1^{1-k}) = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{1-k} \quad (\text{EQ 2.4})$$

där jag i sista ledet multiplicerat in $k = P_x V_x^{-k}$ i varje term med motsvarande tryck- och volymvärden insatta.

Detta är en variant på svar men vi kan också gå en helt annan väg. Första huvudsatsen säger oss direkt att för en adiabatisk process är arbetet alltid precis lika med ökningen i systemets interna energi eftersom inget värmefflöde förekommer. Vi kan alltså finna arbetet genom att beräkna energiändringen:

$$W = \int_{E_1}^{E_2} dE = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dE}{dT} dT \quad (\text{EQ 2.5})$$

Här har jag i andra ledet utnyttjat att energin för en ideal gas bara beror av temperaturen.

En trevlig egenhet med den interna energin är att den ju är en *tillståndsfunktion*, d.v.s. förändringen i energi då vi går från ett tillstånd till ett annat är oberoende av vägen. Trots att vi i vårt specifika fall alltså ändrar volymen behöver vi inte ta hänsyn till detta då vi beräknar ekvation 2.5 utan vi kan precis lika gärna beräkna motsvarande energiändring för fallet $V = \text{konstant}$:

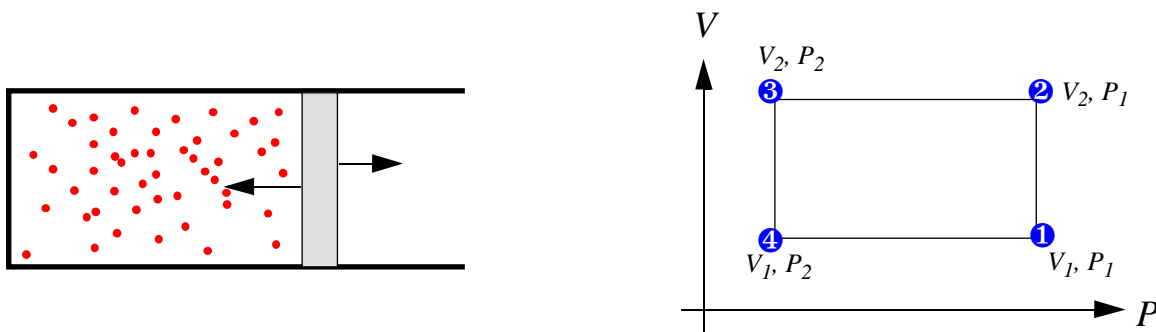
$$W = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1) \quad (\text{EQ 2.6})$$

[Hade systemet inte varit en ideal gas så skulle energierna E_1 och E_2 inte vara funktioner av enbart T_1 och T_2 vilket innebär att de två temperaturerna skulle kunna vara olika beroende på om V eller P hålls konstant under processen. Då hade vi förstås inte kunnat använda C_V]

För att få detta uttryck på samma form som vårt tidigare resultat använder vi först allmänna gaslagen för att bli av med temperaturerna och sedan använder vi relationen mellan gaskonstanten och värmekapaciteterna för en ideal gas:

$$W = \frac{C_V}{R} (P_2 V_2 - P_1 V_1) = \frac{C_V}{C_P - C_V} (P_2 V_2 - P_1 V_1) = \frac{(P_2 V_2 - P_1 V_1)}{\gamma - 1} \quad (\text{EQ 2.7})$$

3. (1.5) Hur stort är *arbetet* som uträttas på, och *värmets* som absorberas av, en mol gas som utsätts för nedanstående *kvasistatiska* process ?



Vilken process skulle kunna ge oss detta PV-diagram ? Exempelvis skulle gasen kunna finnas i en behållare där en vägg är rörlig.

- **1-2** Vi värmer upp gasen med väggen fritt rörlig.
- **2-3** Väggen låses i **2**-positionen och sedan kyls vi ned gasen.
- **3-4** Nu trycker vi tillbaks väggen till **1**-positionen samtidigt som vi kyls så att trycket hålls konstant.
- **4-1** Slutligen värmer vi på nytt upp gasen med väggen låst i position **1**.

Nu när vi har en bild av vad det är som sker kan vi som vanligt börja titta på vad de givna förutsättningarna innebär.

- Cykeln är kvasistatisk $\Rightarrow dW = -PdV$
- Cykeln är *sluten* $\Rightarrow E = 0$.

Det sista iakttagandet underlättar väsentligt för oss eftersom vi är intresserade av det totala värmeupptaget respektive arbetet som görs på systemet. Men dessa två storheter är ju förknippade med just den totala energiförändringen enligt första huvudsatsen:

$$E = Q + W = 0 \tag{EQ 3.1}$$

Av detta följer att $Q = -W$ och vi behöver då bara räkna ut den ena storheten. Den andra får vi på köpet. Skall vi då attackera värmen eller arbetet ? Eftersom vi inte har något uttryck på dQ måste vi förutsätta att varje steg i processen kan innehålla värmeväxling. För arbetet vet vi däremot att $dW = -PdV$ och detta ser ju lovande ut; i stegen **2-3** och **4-1** är ju volymen konstant varvid arbetstermen försvinner och i de två andra stegen är trycket konstant ! Låt oss alltså attackera arbetet.

$$W_{1 \rightarrow 2} = -P_1 \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_1(V_2 - V_1) \tag{EQ 3.2}$$

(1.7) Beräkna skillnaden i inre energi då 1 mol vatten i vätskefas förångas vid

Motsvarande resultat för steget ③-④ får vi på precis samma sätt och det totala arbetet som vi uträttat på systemet är summan av de två:

$$W = (P_2 - P_1)(V_2 - V_1) \quad (\text{EQ 3.3})$$

M.h.a. ekvation 3.1 får vi alltså också värmets gasen tagit upp ur detta resultat:

$$Q = (P_1 - P_2)(V_2 - V_1) \quad (\text{EQ 3.4})$$

4. (1.7) Beräkna skillnaden i inre energi då 1 mol vatten i vätskefas förångas vid atmosfärstryck och 100°C.

Molvolymer för vätskeformigt vatten är $18.8 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ och för vattenånga är den $3.02 \cdot 10^4 \text{ cm}^3 / \text{mol}$. Förångningsvärmets för vatten är $4.06 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$.

Förutsättningarna innebär:

- *Konstant temperatur* => all värme går åt till förångningen => $Q = 4.06 \cdot 10^4 \text{ J}$ (det är ju en mol vatten som förångas)
- *Konstant tryck* => $W = -P \Delta V$ (förångning är en reversibel process)

Därmed följer svaret faktiskt direkt ur första huvudsatsen:

$$\begin{aligned} E &= Q + W & (\text{EQ 4.1}) \\ &= 4.06 \cdot 10^4 \text{ J} - 1.013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 (3.02 \cdot 10^{-2} - 18.8 \cdot 10^{-6}) \text{ m}^3 \\ &= 37.5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

5. (1.4) Uttryck värmekapaciteten vid konstant tryck i termer av entalpi, $H = E + PV$!
-

Vi utgår från ekvation 1.18b på sida 19 i Mandl (som följer direkt ur första huvudsatsen för reversibla processer):

$$C_P = \frac{E}{T}_P + P \frac{V}{T}_P \quad (\text{EQ 5.1})$$

Eftersom vi söker ett uttryck i termer av entalpi skriver vi om $\frac{E}{T}_P$ m.h.a. definitionen av entalpi:

$$\frac{E}{T}_P = \frac{H - PV}{T}_P = \frac{H}{T}_P - P \frac{V}{T}_P \quad (\text{EQ 5.2})$$

Genom att sätta in detta resultat i ekvation 5.1 får vi:

(1.4) Uttryck värmekapaciteten vid konstant tryck i termer av entalpin, !

$$C_P = \frac{H}{T} - P \frac{V}{T} + P \frac{V}{T} = \frac{H}{T} \quad (\text{EQ 5.3})$$

Alltså ser vi att den isobara värmekapaciteten C_P får ett mycket enkelt uttryck i termer av entalpi. Eftersom den isokora värmekapaciteten har ett motsvarande enkelt uttryck i termer av den interna energin kan vi alltså formulera följande tips:

- *Konstant volym* => jobba med *interna energin* E
- *Konstant tryck* => jobba med *entalpin* H

Räkneövning två i termodynamik, hösten 2000

Mikrokanonisk / kanonisk fördelning (kapitel 2)

Jan Lagerwall
E-post: jpf@fy.chalmers.se

Lite definitioner:

- *Mikrokanoniska fördelningen* : ett isolerat system
- *Kanoniska fördelningen = Boltzmannfördelningen* : ett 'litet' system i termisk jämvikt med ett 'stort' omgivande system som agerar värmereservoar.
- *Mikrotillstånd* : beskrivning av tillstånden för *varje enskild* komponent i ett system. Exempelvis anges ett mikrotillstånd för ett magnetiskt system genom att säga åt vilket håll varje enskilt spinn pekar.
- *Makrotillstånd* : beskrivning av den samlade effekten av alla systemets komponenter. I exemplet med magnetiska system beskrivs makrotillståndet alltså av den *totala* magnetiseringen för ett makroskopiskt prov. Därmed vet vi för varje makrotillståndet *hur stor andel* spinn som pekar upp resp. ner, men inte *vilka* spinn som pekar åt vilket håll. Det kan alltså finnas många mikrotillstånd som svarar mot ett makrotillstånd.
- *Degenerationsgrad* : antalet *mikrotillstånd* som svarar mot *ett* visst *makrotillstånd*.

1. (2.1) Vi studerar en monatomisk kristall där varje atom kan befinna sig antingen på en gitterplats eller på en *interstitiell* plats (=mellan två gitterpunkter). Det senare fallet utgör en s.k. *Frenkeldefekt*. Kristallen har N gitterplatser och N interstitiella platser, och den innehåller N atomer. Varje Frenkeldefekt höjer energin med ϵ .

Vad är kristallens entropi då den innehåller x Frenkeldefekter?

Vilken temperatur har kristallen om detta tillstånd är ett termiskt jämviktstillstånd?

Vilken andel Frenkeldefekter har vi om $\epsilon=1$ eV och temperaturen är 300 K ?

Vi börjar med första frågan, d.v.s. vi söker frenkeldefekternas bidrag till kristallens entropi [på Mandls språk: "the Frenkel defect aspect of the entropy", se sida 51]. Här är det lämpligt att utgå från Boltzmanns / Plancks uttryck för entropin, d.v.s. ekvation M2.3 på sida 41:

$$S = k \ln \Omega \quad (\text{EQ 1.1})$$

där Ω är degenerationsgraden för makrotillståndet, d.v.s. antalet mikrotillstånd som uppfyller de makroskopiska villkoren givna i uppgiften.

För att finna ett uttryck för degenerationsgraden kan vi föra ett resonemang liknande det som Mandl för i stycket om Schottkydefekter. Vi skall välja ut x atomer som lyfts ur gittret och utgör frenkeldefekter. Eftersom det totala antalet atomer är N finns det

$$\binom{N}{x}$$

sätt att göra detta urval.

Till skillnad från fallet med Schottkydefekterna måste vi dock i detta fall också välja platser för Frenkelatomerna. Vi har N möjliga interstitiella platser för de x Frenkelatomerna vilket återigen ger oss

$$\binom{N}{x}$$

möjliga val. Degenerationsgraden för makrotillståndet med ett väldefinierat antal frenkeldefekter blir därmed:

$$\Omega = \left[\binom{N}{x} \right]^2 \quad (\text{EQ 1.2})$$

och entropin blir följaktligen:

$$S = k \ln \left[\binom{N}{x} \right]^2 = 2k \ln \binom{N}{x} = 2k \ln \frac{N!}{x!(N-x)!} \quad (\text{EQ 1.3})$$

Sätter vi in $x = 0$, alltså fallet att kristallen är defektfri, i detta uttryck får vi entropin $S = 0$, vilket är ett gott tecken. Om vi å andra sidan sätter in $x = N$, alltså bara defekter, i uttrycket får vi dock också $S = 0$! Är detta verkligen rimligt ? Ja, det är helt rimligt, ty om varenda atom är i en interstitiell plats så har vi ju åter igen en perfekt ordnad kristall. Vi har bara skiftat om gittret. Maximal entropi får vi för $x = N/2$ ty då har vi maximal frihet att fördela våra defekter och därmed minimal kontroll eller maximal ordning om vi så vill.

Låt oss gå vidare till del två av frågan: vad är temperaturen då termisk jämvikt ställt in sig? Återigen följer vi Mandls metod och utnyttjar definitionen av absolut temperatur utifrån villkoret för termisk jämvikt:

$$\frac{dS}{dE}_{V,N} = \frac{1}{T} \quad (\text{EQ 1.4})$$

[Jag har här struntat i indexen i från ekvation M2.9, sida 45, eftersom vi bara studerar ett system i termisk jämvikt med en värmereservoar (detta får antas från uppgiftsformuleringen)]

Eftersom vårt uttryck för entropin inte innehåller energin explicit utan är en funktion av x , utnyttjar vi kedjeregeln:

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dx} \frac{dx}{dE_{Frenkel}} = \frac{dS}{dx} \frac{1}{\epsilon} \quad (\text{EQ 1.5})$$

där vi i sista steget utnyttjat att varje frenkeldefekt ökar kristallens energi med ϵ , d.v.s. bidraget från frenkeldefekterna är $E_{Frenkel} = x \cdot \epsilon$.

För att attackera derivatan av entropin är det nu läge att använda Stirlings formel:

$$\ln a! = a \ln a - a \quad (\text{EQ 1.6})$$

med vars hjälp ekvation 1.3 tar formen:

$$\begin{aligned} S &= 2k [N \ln N - N - x \ln x + x - (N-x) \ln (N-x) + (N-x)] \\ &= 2k [N \ln N - x \ln x - (N-x) \ln (N-x)] \end{aligned} \quad (\text{EQ 1.7})$$

Därmed kan vi lätt utföra deriveringen och får då:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{2k}{dx} \left[-\ln x - x \frac{1}{x} + N \frac{1}{N-x} + \ln(N-x) - \frac{x}{N-x} \right] \\ &= \frac{2k}{dx} [\ln(N-x) - \ln x] \\ &= \frac{2k}{dx} \ln \frac{N-x}{x} \end{aligned} \quad (\text{EQ 1.8})$$

Vi ville åt temperaturen som alltså blir:

$$T = \frac{dx}{2k \ln \frac{N-x}{x}} \quad (\text{EQ 1.9})$$

Om vi åter studerar vårt resultat i de två intressanta gränfallen $x=0$ och $x=N$ så ser vi att temperaturen för bägge dessa fall blir noll vilket är vad vi kan förvänta oss eftersom båda fall representerar perfekt ordning.

Som sista del i uppgiften skall vi sätta in lite värden i våra resultat för att se hur många frenkeldefekter vi typiskt har vid rumstemperatur. Vi börjar med att exponentiera ekvation 1.8 för att få ut x explicit:

$$e^{\frac{x}{2kT}} = \frac{N-x}{x} \quad (\text{EQ 1.10})$$

Det anges att energin för en frenkeldefekt är 1 eV och på sida 10 i Mandl står det att kT är ungefär 1/40 eV vid rumstemperatur, d.v.s. mycket mindre än ϵ . Därmed kan vi dra slutsatsen att andelen termiskt exciterade frenkeldefekter vid rumstemperatur är liten, d.v.s. $N \gg x$. Med denna approximation får vi ur ekvation 1.10 att:

$$\frac{x}{N} = e^{-\frac{\epsilon}{2kT}} \approx e^{-20} \approx 2.1 \cdot 10^{-9} \quad (\text{EQ 1.11})$$

2. (2.12 i uppgiftskompendiet) Härled ¹degenerationsgraden av makrotillstånden för ett system av N svagt växelverkande harmoniska oscillatorer, samt ²hur antalet möjliga mikrotillstånd ökar om systemets totala energi är angiven med en viss osäkerhet E ! Härled också Plancks resultat rörande ³energin och ⁴entropin för specialfallet att både oscillatorantalet N och den 'totala excitationsgraden' x är stora tal !
-

Degenerationsgraden

Vi söker på nytt antalet möjliga mikrotillstånd som svarar mot ett givet makrotillstånd.

Detta är definierat av den totala 'excitationsgraden', $x = \sum_{i=1}^N n_i$, som är relaterad till systemets totala energi enligt

$$E = x \hbar + \frac{N}{2} \hbar \quad (\text{EQ 2.1})$$

Vår uppgift är alltså att ta reda på hur många sätt det finns att fördela denna energi över våra N oscillatorer. Det som radikalt skiljer denna uppgift från den föregående är att oscillatorernas energinivåer inte är binära utan varje oscillator kan ges ett godtyckligt $n_i < x$. Därmed vet vi inte hur många oscillatorer som skall exciteras och vi kan då inte direkt använda taktiken att se på hur många sätt vi kan välja ut x antal exciterade oscillatorer ur de N .

Om vi formulerar problemställningen något annorlunda så kan vi dock se mer likheter mellan de två fallen: i bägge exemplen är ju uppgiften att fördela x stycken energikvanta

över N partiklar. Eftersom frenkeldefekterna bara kunde ta emot ett energikvantum var, var antalet möjliga val för första kvantumet N och för nästa var det $N - 1$, o.s.v. Hur är urvalssituationen i det nya fallet ?

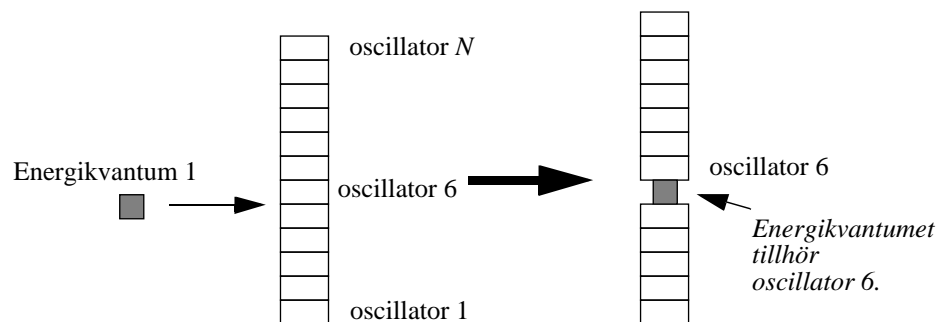
Ja, första gången vi skall placera ett energikvantum så är ju situationen som förut, d.v.s. vi har N möjligheter. Men eftersom en oscillator aldrig kan 'mättas' har vi ju inte färre valmöjligheter nästa gång, utan åter igen kan vi välja vilken som helst av de N oscillatorerna som får kvantumet. Så här håller det på ända tills all energi är fördelad och vi skulle därmed få en degenerationsgrad som är:

$$= N^x \quad (\text{EQ 2.2})$$

Som vi ser i uppgiften är detta tyvärr inte riktigt. Kan du se var i vårt resonemang vi gjort ett misstag ?

Misstaget är att vi har räknat samma mikrotillstånd flera gånger. Om vi börjar med att ge oscillator x ett kvantum och sedan ger nästa till oscillator y , så har vi ju uppnått exakt samma tillstånd som om vi börjat med oscillator y och sedan fortsatt med x . Dessa två fall har vi dock räknat som två mikrotillstånd och därmed får vi ett felaktigt svar. Att kompensera för antalet dubbelräkningar är dock mycket svårt i detta fall eftersom *alla* mikrotillstånd inte är räknade lika många gånger. Exempelvis räknas ju tillståndet då alla kvanta hamnar i en oscillator bara en gång !

Vi måste alltså hitta ett bättre sätt att räkna möjligheter att placera våra energikvanta där varje *unik* tillstånd räknas precis lika många gånger. Detta är inte alldeles lätt men vi kan göra ett litet tankeexperiment för att underlätta resonemanget. Tänk er varje oscillator som en liten låda och att vi ställer alla oscillatorer på varandra i en stapel som då blir N lådor hög. Vi fördelar nu energin genom att stoppa in våra x energikvanta, som vi tänker som små energipaket, på valfria ställen i stapeln och säger att *en oscillator får alla energikvanta nedanför sig fram till nästa oscillator*.



Vid placeringen av det första energipaketet har vi därmed N olika ställen att välja på: vi har N platser inne i stapeln plus bottenplatsen. Eftersom alla energikvanta måste fördelas kan vi inte lägga några energikvanta ovanpå den översta oscillatorn. När vi skall stoppa in nästa energipaket finns ju dock det första kvantumet med i stapeln, och antalet möjliga placeringar för kvantum nummer två är nu $N + 1$. Antalet placeringarmöjligheter fortsätter att öka med 1 för varje nytt energipaket ända tills det sista för vilken vi har

$N + x - 1$ möjligheter. För att bygga upp vår stapel av oscillatorer och kvanta har vi alltså:

$$N (N + 1) (N + 2) \dots (N + x - 1) = \frac{(N + x - 1)!}{(N - 1)!} \quad (\text{EQ 2.3})$$

Eftersom energikvanta är identiska kan vi dock inte räkna två permutationer av kvanta som två tillstånd, och därför måste vi dela med antalet permutationer av energipaket för att få den korrekta degenerationsgraden:

$$(x, N) = \frac{(N + x - 1)!}{x!(N - 1)!} \quad (\text{EQ 2.4})$$

V.S.V.

[Om vi redan har ett energikvantum i stapeln så är det förstås ingen skillnad om vi väljer att placera nästa kvantum *över* eller *under* det första, och dessa två möjligheter får naturligtvis inte heller räknas som två tillstånd. Det är dock enkelt att visa att dessa två möjligheter är precis desamma som möjligheterna att börja med det ena eller andra kvantumet och i båda fall lägga det andra kvantumet under (eller över) det första. M.a.o. så kompenserar vi för denna möjlighet då vi kompenserar för antalet permutationer.]

Antalet möjliga tillstånd om energin inte är helt välbestämd

Dags för del två: vad blir degenerationsgraden för makrotillstånden uttryckt i termer av energi och hur många mikrotillstånd kan vi *totalt* tänka oss om energin endast är fastställd inom ett visst intervall? För att attackera denna frågeställning är det lämpligt att beakta vad vi vet om det termiska jämviktstillståndet: *i termisk jämvikt ställer det makrotillstånd in sig som har högst degenerationsgrad*. Eftersom det ingenstans står något om någon omgivning med vilken systemet kan utbyta energi, kan man fråga sig vad termisk jämvikt här innebär. Även om systemet är isolerat så måste vi dock ha *intern termisk jämvikt*, d.v.s. vi kan studera ett litet delsystem och låta resten av systemet utgöra omgivningen. På detta sätt kan vi studera lokala fluktuationer i inre energin.¹

Om delsystemets energi ökar något (vilket alltså innebär att det tar upp värme från resten av systemet) så går det mot makrotillstånd med mindre och mindre degenerationsgrad (vi studerar här bara fluktuationer under vilka systemets temperatur är konstant). Detsamma gäller om delsystemets energi sjunker något (omgivningen tar upp värme från delsystemet).

Vid energin E är alltså derivatan $\frac{\Omega}{E} = 0$ vilket innebär att för en liten förändring kring E är Ω i stort sett oförändrat. Det totala antalet mikrotillstånd i energiintervallet $[E,$

1. Vi kan också tänka oss att systemet en gång var i termisk jämvikt med en värmereservoar innan det isolerades. Det tillstånd det sedan lämnats i måste vara jämviktstillståndet i förhållande till värmereservoaren.

$E + \epsilon$ är därmed approximativt lika med $\Omega(E)$, degenerationsgraden för ett makrotillstånd, gånger antalet makrotillstånd som ryms i energiintervallet.

Degenerationsgraden $\Omega(E)$ får vi lätt genom att sätta in uttrycket för energin, ekvation 2.1, i det uttryck för degenerationsgraden vi fann ovan, ekvation 2.4. Detta ger:

$$\Omega(E, N) = \frac{\left(-\frac{E}{\hbar} + \frac{N}{2} - 1\right)!}{\left(-\frac{E}{\hbar} - \frac{N}{2}\right)! (N-1)!} \quad (\text{EQ 2.5})$$

Eftersom energiskillnaden mellan två makrotillstånd är konstant lika med $\epsilon = \hbar$, blir antalet makrotillstånd i energiintervallet lika med E/\hbar och slututtrycket följer.

Plancks resultat för energin

Vi har redan ett uttryck för energin i ekvation 2.1, så det vi behöver göra i detta steg är att finna ett uttryck för x i termer av N . Vi befann oss i en liknande situation i uppgift 2.1 och kan därför applicera samma teknik. Vi utgår alltså från definitionen av absolut temperatur:

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}_{V, N} \quad (\text{EQ 2.6})$$

och Boltzmanns / Plancks uttryck för entropin:

$$S = k \ln \quad (\text{EQ 2.7})$$

Dessutom ger uttrycket för totala energin, ekvation 2.1, att:

$$x = \frac{E}{\hbar} - \frac{N}{2} \quad (\text{EQ 2.8})$$

Genom att sätta in ekvation 2.8 i ekvation 2.6 och med hjälp av kedjeregeln får vi:

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dx}_{V, N} \frac{dx}{dE}_{V, N} = \frac{dS}{dx}_{V, N} \frac{1}{\hbar} \quad (\text{EQ 2.9})$$

För att finna $\frac{dS}{dx}_{V, N}$ behöver vi ett uttryck för entropin och utgår då från ekvation 2.7:

$$S = k \ln \left[\frac{(N+x-1)!}{x!(N-1)!} \right] = [N, x \gg 1] \quad k \ln \left[\frac{(N+x)!}{x!N!} \right] \quad (\text{EQ 2.10})$$

Nu använder vi Stirlings formel för att göra oss av med faktoriellerna och får då:

$$S = k[(N+x) \ln(N+x) - (N+x) - x \ln x + x - N \ln N + N] \quad (\text{EQ 2.11})$$
$$= k[(N+x) \ln(N+x) - x \ln x - N \ln N]$$

Nu kan vi utföra deriveringen:

$$\frac{dS}{dx} = k \left[\ln(N+x) + (N+x) \frac{1}{N+x} - \ln x - x \frac{1}{x} \right] \quad (\text{EQ 2.12})$$
$$= k[\ln(N+x) - \ln x] = k \ln \frac{N+x}{x}$$

Vi sätter in ekvation 2.12 i ekvation 2.9 och får då:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\hbar} k \ln \frac{N+x}{x} \quad (\text{EQ 2.13})$$

$$\frac{\hbar}{kT} = \ln \frac{N+x}{x}$$

$$e^{\frac{\hbar}{kT}} = \frac{N+x}{x}$$

$$x = \frac{N}{e^{\frac{\hbar}{kT}} - 1} = \frac{N}{e^{\frac{\hbar}{h}} - 1}$$

Dags att sätta in resultatet i ekvation 2.1 varvid vi får:

$$E = \frac{N}{2} + \frac{N}{e^{\frac{\hbar}{h}} - 1} \hbar = N \left[\frac{\hbar}{2} + \frac{\hbar}{e^{\frac{\hbar}{h}} - 1} \right] \quad (\text{EQ 2.14})$$

Plancks resultat för entropin

För att få fram ekvation 2.14 utgick vi ju från ett uttryck för entropin och för att nu hitta Plancks uttryck för entropin är det lämpligt att fortsätta där vi stannade sist, d.v.s. ekvation 2.11 blir vår nya utgångspunkt. I ekvation 2.13 hittade vi ett uttryck för x som vi nu kan använda oss av. Vi skriver dock först om det något:

$$x = \frac{N}{e^{\frac{\hbar}{h}} - 1} = \frac{N e^{-\frac{\hbar}{h}}}{1 - e^{-\frac{\hbar}{h}}} \quad (\text{EQ 2.15})$$

Sätter vi in detta i 2.11 får vi:

$$\begin{aligned} S &= k \left[N + \frac{Ne^{-\hbar}}{1-e^{-\hbar}} \ln N + \frac{Ne^{-\hbar}}{1-e^{-\hbar}} - \frac{Ne^{-\hbar}}{1-e^{-\hbar}} \ln \frac{Ne^{-\hbar}}{1-e^{-\hbar}} - N \ln N \right] && \text{(EQ 2.16)} \\ &= Nk \left[1 + \frac{e^{-\hbar}}{1-e^{-\hbar}} \ln N + \frac{1-e^{-\hbar} + e^{-\hbar}}{1-e^{-\hbar}} - \frac{e^{-\hbar}}{1-e^{-\hbar}} \ln \frac{Ne^{-\hbar}}{1-e^{-\hbar}} - \ln N \right] \\ &= Nk \left[1 + \frac{e^{-\hbar}}{1-e^{-\hbar}} \{ \ln N - \ln(1-e^{-\hbar}) \} - \frac{e^{-\hbar}}{1-e^{-\hbar}} \{ \ln N - \hbar - \ln(1-e^{-\hbar}) \} - \ln N \right] \\ &= Nk \left[\ln N - \ln(1-e^{-\hbar}) + \frac{e^{-\hbar}}{1-e^{-\hbar}} \{ \ln N - \ln(1-e^{-\hbar}) - \ln N + \hbar + \ln(1-e^{-\hbar}) \} - \ln N \right] \\ &= Nk \left[-\ln(1-e^{-\hbar}) + \frac{\hbar}{e^{-\hbar} - 1} \right] \end{aligned}$$

VSV.

Räkneövning i termodynamik, hösten 2000

Räkneövning 3: kanonisk fördelning (kapitel 2 och 3)

Jan Lagerwall

Om du upptäcker tryckfel eller har frågor om eller kommentarer till resonemangen, så är jag mycket tacksam om du meddelar mig på e-post: jpf@fy.chalmers.se

-
1. (2.14 i övningskompendiet) Dibormetan kan förekomma i tre olika konformationer [olika rotationsvinkel kring C-C-bindningen]: två gauche-konformationer med **lika stor energi** och en antikonformation som har **35meV lägre energi** än de två övriga. Beräkna den procentuella andelen **antimolekyler** i dibormetan som är i **termisk jämvikt** med omgivningen vid temperaturen 300 K !

Vad säger oss förutsättningarna ?

- Provet är i *termisk jämvikt* : utan att det är explicit uttryckt så innebär detta att systemet under betraktelse är i kontakt med ett *stort* system som agerar värmereservoar och att ingen effektiv värmeutväxling sker mellan systemet och värmereservoaren. Temperaturen är därmed välbestämd och vi kan använda oss av **Boltzmann-fördelningen**.
- Vi intresserar oss för antikonformationen som utgör **en av tre** möjliga konformationer. Dess energi är **35meV lägre** än för de båda andra konformationerna.

Sannolikheten för ett visst mikrotillstånd för ett system i termisk jämvikt med omgivningen ges av Boltzmannfördelningen (ekvation M2.22, sida 56):

$$p_r = \frac{1}{Z} e^{-E_r} \quad (\text{EQ 1.1})$$

där konstanten $= \frac{1}{kT}$ kallas temperaturkoefficienten. I vårt fall utgörs de möjliga mikrotillstånden av de tre konformationerna och vi vill ta reda på *andelen* av molekyl-

lerna i ett makroskopiskt prov som befinner sig i antikonformationen. Men denna andel är ju precis lika med *sannolikheten* för att en enstaka molekyl uppträder i antikonformationen och därmed får vi svaret direkt ur ekvation 1.1.

Till en början behöver vi tillståndssumman Z :

$$Z = \sum_r e^{-E_r} = e^{-E_{anti}} + 2e^{-E_{gauche}} \quad (\text{EQ 1.2})$$

Vi har inte fått någon nollnivå på energin definierad utan känner bara till skillnaden i energi mellan antikonformationen och de båda andra. Eftersom vi dock inte är intresserade av tillståndssummans värde i sig, utan bara sannolikheten för antikonformationen, räcker dock detta alldeles utmärkt. I ekvation 1.1 förekommer ju en eventuell konstant energiterm som definierar vår nollnivå i varje term och försvinner därför genom divisionen. Vi kan alltså sätta $E_{gauche} = 0$ och $E_{anti} = -35\text{meV}$ och räkna på. Vi använder alltså dessa värden och temperaturen $T = 300\text{ K}$, och sätter in ekvation 1.2 i ekvation 1.1:

$$P_{anti} = \frac{e^{\frac{0.035 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}}}{e^{\frac{0.035 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}} + 2} = 0.66 \quad (\text{EQ 1.3})$$

Alltså: andelen antimolekyler i provet är 66%.

2. (2.15 i övningskompendiet) Vid Big Bang fanns ännu inga atomkärnor men gott om fria protoner och neutroner. Andelen neutroner avtog i takt med att universum svalnade, vilket kan förstås genom att betrakta protonen och neutronen som **en och samma partikel i två olika tillstånd**: skillnaden i energi kan vi beräkna ur skillnaden i massa. Beräkna andelen neutroner vid tillstånd av termisk jämvikt vid temperaturerna 10^{11} K , 10^{10} K och 10^9 K ! Jämför med figuren !

Åter igen studerar vi system i termisk jämvikt med omgivningen och åter igen är vi intresserad av andelen av ett makroskopiskt prov som befinner sig i ett visst mikrotillstånd. Lösningen bör m.a.o. vara analog med förra problemet och handlar alltså om att sätta upp ett beräkningsbart uttryck för Boltzmannfördelningen:

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-E_n} = \frac{e^{-E_n}}{e^{-E_p} + e^{-E_n}} \quad (\text{EQ 2.1})$$

där indexen p och n står för neutron resp. proton. Det första vi frågar oss är vad energiskillnaden mellan proton och neutron är. En blick i Physics Handbook ger oss:

- $m_p = 1,672623 \cdot 10^{-27}\text{ kg}$

- $m_n = 1.674929 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Masskillnaden är alltså inte så stor:

- $\Delta m = m_n - m_p = 2.306 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$

Detta motsvarar en energiskillnad (multiplicera m med c^2) som är:

- $E = 2.072529 \cdot 10^{-13} \text{ J}$

Liksom i förra uppgiften låter vi det högre tillståndets (neutrontillståndets) energinivå utgöra nollnivån och för de tre temperaturerna som är givna i uppgiften får vi följande andelar neutroner (beräknat med hjälp av ekvation 2.1):

Temperatur (K)	Beräknad neutronandel	Neutronandel enligt graf
10^{11}	46%	47%
10^{10}	18%	23%
10^9	$3 \cdot 10^{-5} \%$	13%

Jämför vi med figuren i uppgiften ser vi att vårt resultat stämmer mycket bra med figurens i fallet $T = 10^{11} \text{ K}$ men sämre och sämre då temperaturen sjunker. Vårt resultat ger klart för låga värden på neutronandelen vid de två lägre temperaturerna. Uppenbarligen fungerar vår modell endast hjälpligt vid 10^{10} K och inte alls vid 10^9 K . Förklaringen ligger i att nukleonerna börjar bilda atomkärnor mellan dessa temperaturer.

3. (3.6 i övningskompendiet) Vi studerar en kristall uppbyggd av atomer vars kärnor har spinn 1. Varje kärna kan därmed befinna sig i kvanttillstånden $m = -1, 0$ eller $+1$, där m är ett mått på projektionen av spinnet längs en särskild kristallaxel. Energin för en kärna i tillståndet $m = -1$ eller $m = +1$ är ϵ och för kärnor i tillståndet $m = 0$ är energin noll.
- (a) Härled ett uttryck för atomkärnornas bidrag till den molära inre energin, som funktion av temperaturen !
- (b) Härled ett motsvarande uttryck för motsvarande bidrag till entropin !
- (c) Beräkna, genom att direkt räkna det totala antalet tillgängliga mikrotillstånd, det nukleära bidraget till entropin vid mycket låga temperaturer. Gör beräkningen även för mycket höga temperaturer. Visa att resultatet från (b) antar motsvarande värden då $T \rightarrow 0$ resp. $T \rightarrow \infty$!
- (d) Gör en kvalitativ graf som visar hur det nukleära bidraget till kristallens molära värmekapacitet beror av temperaturen ! Beräkna sedan temperaturberoendet explicit !

Vad blir temperaturberoendet vid mycket höga temperaturer ?

Vi antar att systemet kan betraktas som i termisk jämvikt med en värmereservoar, vilket innebär att vi kan använda Boltzmannfördelningen.

(a) Energin

För att beräkna den molära energin vid en viss temperatur behöver vi sannolikheterna för de tre möjliga tillstånden som funktion av T , eftersom energin kan tecknas:

$$U = N_a \sum_{i=1}^3 U_i p_i = N_a (2 p_{\pm 1} + 0 p_0) = 2 N_a p_{\pm 1} \quad (\text{EQ 3.1})$$

Tvåan kommer av att sannolikheterna för $m = 1$ och $m = -1$ är ju lika stora. Det räcker alltså att beräkna sannolikheten för $m \pm 1$ och denna får vi m.h.a. Boltzmannfördelningen:

$$p_{\pm 1} = \frac{e^{-\overline{\epsilon_{\pm 1}}/kT}}{Z} = \frac{e^{-\overline{\epsilon_{\pm 1}}/kT}}{2e^{-\overline{\epsilon_{\pm 1}}/kT} + 1} \quad (\text{EQ 3.2})$$

Följdaktligen blir den inre energin per mol:

$$U = 2 N_a \frac{e^{-\overline{\epsilon_{\pm 1}}/kT}}{2e^{-\overline{\epsilon_{\pm 1}}/kT} + 1} \quad (\text{EQ 3.3})$$

(b) Entropin

För att få fram entropin kan vi gå tillväga på två olika sätt. Först testar vi att räkna fram den med samma metod som vi använde för energin, d.v.s. direkt ur tillståndens sannolikheter givna av Boltzmannfördelningen. Vi har ju nämligen att:

$$S_{\text{en atomkärna}} = -k \sum_r p_r \ln p_r \quad (\text{EQ 3.4})$$

Eftersom summeringen görs över alla tillstånd behöver vi även sannolikheten för $m = 0$ -tillståndet, vilket vi lätt finner ur ekvation 3.2 med ϵ ersatt med 0. Då får vi (för den molära entropin):

$$\begin{aligned} S &= -N_a k \left[\frac{2e^{-\bar{k}T}}{2e^{-\bar{k}T} + 1} \ln \frac{e^{-\bar{k}T}}{2e^{-\bar{k}T} + 1} + \frac{1}{2e^{-\bar{k}T} + 1} \ln \frac{1}{2e^{-\bar{k}T} + 1} \right] \quad (\text{EQ 3.5}) \\ &= -N_a k \left[\frac{2e^{-\bar{k}T}}{2e^{-\bar{k}T} + 1} \left(-\frac{\bar{k}T}{kT} - \ln 2e^{-\bar{k}T} + 1 \right) - \frac{\ln 2e^{-\bar{k}T} + 1}{2e^{-\bar{k}T} + 1} \right] \\ &= \frac{N_a k}{2e^{-\bar{k}T} + 1} \left[\frac{2e^{-\bar{k}T}}{kT} + 2e^{-\bar{k}T} + 1 \ln 2e^{-\bar{k}T} + 1 \right] \\ &= \frac{2N_a}{T} \frac{e^{-\bar{k}T}}{2e^{-\bar{k}T} + 1} + N_a k \ln 2e^{-\bar{k}T} + 1 \end{aligned}$$

Detta är vårt svar. Efter att vi kämpat oss igenom denna 'råräkningsmetod' tänkte jag nu ta en alternativ lösning, som visar sig vara mycket enklare. I slutet av kapitel 2 definierades *Helmholtz fria energi*, F , i all hast:

$$F = U - TS \quad (\text{EQ 3.6})$$

Det nämndes där att denna var den grundläggande termodynamiska storheten för system i jämvikt med värmereservoarer (hädanefters helt enkelt kallade *jämviktssystem*). Helmholtz fria energi har en enkel koppling till tillståndssumman, som är den grundläggande statistiska storheten för dessa system:

$$F = -kT \ln Z \quad (\text{EQ 3.7})$$

Jämför vi ekvation 3.6 och ekvation 3.7 ser vi att det finns ett väldigt smidigt sätt att få fram entropin för jämviktssystem:

$$S = \frac{U - F}{T} = \frac{U + kT \ln Z}{T} \quad (\text{EQ 3.8})$$

För att kunna utnyttja detta samband måste vi alltså känna energin och tillståndssumman, men båda dessa storheter beräknade vi ju i a -uppgiften. Sätter vi in våra resultat därifrån får vi:

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{T} \left[2 N_a \frac{e^{-\bar{k}T}}{2e^{-\bar{k}T} + 1} + k N_a T \ln 2e^{-\bar{k}T} + 1 \right] \quad (\text{EQ 3.9}) \\ &= \frac{2 N_a}{T} \frac{e^{-\bar{k}T}}{2e^{-\bar{k}T} + 1} + k N_a \ln 2e^{-\bar{k}T} + 1 \end{aligned}$$

vilket är samma resultat som ekvation 3.5. Det kan alltså löna sig att studera Helmholtz fria energi i problem som rör jämviktssystem !

[En liten kommentar angående tillståndssumman i ekvation 3.9 kan vara på sin plats. Jämfört med tillståndssumman som användes i ekvation 3.2, låt oss kalla den Z_1 , så är tillståndssumman nu $Z = Z_1^{N_a}$. Tillståndssumman för systemet är alltså helt enkelt produkten av tillståndssummorna för de enskilda partiklarna. Alternativt kan man se resultatet som att Helmholtz fria energi för en mol är N_a gånger F för en atomkärna. Se Mandl, avsnitt 3.1 och 3.2.]

(c) Entropin vid $T \rightarrow 0$ och $T \rightarrow \infty$

Vid absoluta nollpunkten är den termiska energin noll och då måste alla atomkärnorna hålla sig i det energetiskt lägsta tillståndet, d.v.s. $m = 0$. Det finns bara ett enda sätt att åstadkomma detta och antalet mikrotillstånd för $T = 0$ är alltså 1, vilket ger oss en entropi, $S = k \ln 1$, som är noll.

Vårt beräknade uttryck, ekvation 3.9, börjar med en term som blir noll vid absoluta nollpunkten, eftersom exponentialtermen i täljaren går snabbare mot noll än den linjära termen i nämnaren. Den andra termen blir helt enkelt $\ln 1$ vilket ju också är noll, och följdaktligen stämmer det med vårt sista resonemang.

Vid mycket höga temperaturer så spelar energiskillnaderna mellan de olika tillstånden ingen roll och varje tillstånd är följdaktligen lika sannolikt i detta fall. Detta makrotillstånd svarar alltså mot alla tänkbara mikrotillstånd, och entropin blir:

$$S = k \ln 3^{N_a} = k N_a \ln 3 \quad (\text{EQ 3.10})$$

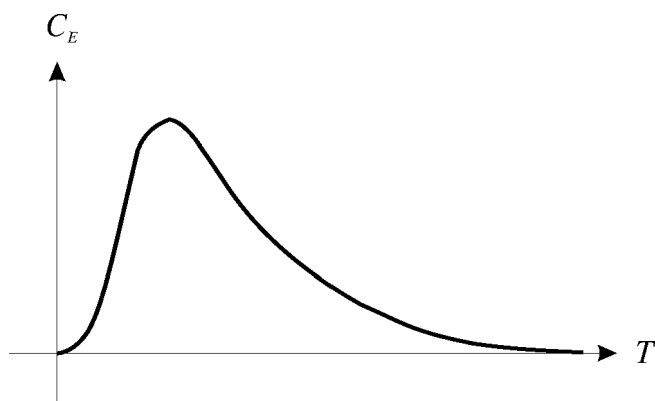
Om vi åter jämför med ekvation 3.9 ser vi att första termen går mot noll då $T \rightarrow \infty$, och andra termen går mot just $k N_a \ln 3$, d.v.s. vi kan vara nöjda med vår beräkning även denna gång.

(d) Värmekapaciteten

Med ledning av vad vi fått fram hitills, hur bör värmekapaciteten förändras med temperaturen ? Vid $T = 0$ är ju alla atomkärnor i sitt energimässigt lägsta tillstånd. Om vi mycket långsamt ökar temperaturen kommer först ingenting hända eftersom ingen atom kan exciteras förrän den inre energin kommit upp i ϵ . Så snart temperaturen uppnått ett värde som motsvarar denna energi så kan en kärna gå över i ett exciterat tillstånd och med ökande temperatur blir det snabbt fler. Värmekapaciteten borde alltså öka brant från noll då vi lämnar absoluta nollpunkten.

Vid mycket höga temperaturer är den inre energin mättad: alla tillstånd är lika sannolika och det har ingen betydelse om vi tillför mer värme. M.a.o. måste värmekapaciteten gå

ned till noll igen då T uppnått en viss tröskel och fortsätter öka. Grafen av värmekapaciteten kan alltså tänkas se ut ungefär så här:



När vi skall beräkna värmekapaciteten kan vi utnyttja att då vi bara ska titta på det nukleära bidraget till värmekapaciteten så kan vi studera fallet att inget arbete utförs på systemet. I detta fall ger den första huvudsatsen att:

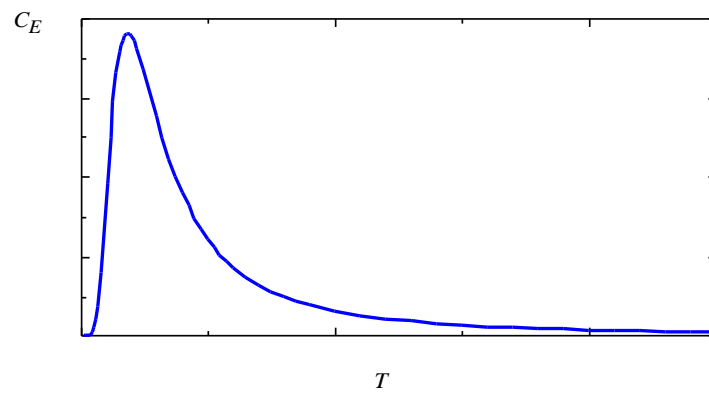
$$C_E = \frac{dQ}{dT}_E = \frac{U}{T}_E \quad (\text{EQ 3.11})$$

[Vi tittar ju nu inte på en gas utan på en kristall, så frånvaro av arbete innebär här att den elektriska fältstyrkan är konstant.]

Sätter vi in ekvation 3.3 i ekvation 3.11 får vi:

$$\begin{aligned} \frac{U}{T} &= \frac{2 N_a}{2e^{-\frac{2}{kT}} + 1} \left[\frac{e^{-\frac{2}{kT}}}{kT^2} \frac{2e^{-\frac{2}{kT}} + 1}{2} - \frac{e^{-\frac{2}{kT}}}{2e^{-\frac{2}{kT}} + 1} \frac{2e^{-\frac{2}{kT}}}{kT^2} \right] \quad (\text{EQ 3.12}) \\ &= \frac{2 N_a}{kT^2} \frac{2e^{-\frac{2}{kT}} + 1}{2e^{-\frac{2}{kT}} + 1} \left[\frac{2e^{-\frac{2}{kT}}}{2e^{-\frac{2}{kT}} + 1} + e^{-\frac{2}{kT}} - \frac{2e^{-\frac{2}{kT}}}{2e^{-\frac{2}{kT}} + 1} \right] = \frac{2 N_a}{kT^2} \frac{2e^{-\frac{2}{kT}}}{2e^{-\frac{2}{kT}} + 1} \end{aligned}$$

Denna funktion ser ut så här grafiskt (alla konstanter är satta till 1):



vilket stämmer bra med vårt antagande.

Räkneövning fyra i termodynamik, hösten 2000

Andra huvudsatsen (kapitel 4) och hur man beräknar entropiändringar

Jan Lagerwall

Om du upptäcker tryckfel eller har frågor om eller kommentarer till resonemangen, så är jag mycket tacksam om du meddelar mig på e-post: jpf@fy.chalmers.se

-
1. (4.3) Två kärl innehåller N molekyler vardera av samma ideala gas. Ursprungligen hålls kärnen isolerade från varandra och vid samma temperatur, men trycket i det ena kärlet är P_1^0 medan det i det andra är P_2^0 . Vad blir ändringen i hela systemets entropi om vi förenar kärnen och väntar tills jämvikt åter har ställt in sig? Visa att denna ändring är icke-negativ!

Vi börjar som vanligt med en analys av förutsättningarna:

- Ideal gas \Rightarrow inre energin per mol är oberoende av tryck och volym, $E = E(T)$.
- Eftersom inget värme tillförs utifrån och inget arbete utträts på det *fullständiga systemet* (kombinationen av de två kärnen) måste det totala systemets inre energi vara oförändrad av processen. Då inre energin per mol endast beror av temperaturen, som i ursprungstillståndet är densamma i bägge delsystem, så måste sluttemperaturen vara lika med begynnelsetemperaturen.

$$E = 0 \Rightarrow T_1^0 = T_2^0 = T_{\text{slut}} = T$$

För att ta fram entropiändringen vid denna process är det lämpligt att utgå från den grundläggande termodynamiska identiteten:

$$dE = TdS - PdV \tag{EQ 1.1}$$

Detta uttryck gäller för alla processer som tar systemet från ett jämviktstillstånd till ett annat, som ligger *infinitesimalt nära det första*. I praktiken innebär detta att vi kan räkna med detta uttryck endast då vi följer en reversibel bana (eller en bana som skulle vara reversibel om vi kan försumma all friktion). I vår uppgift studerar vi en process där vi

plötsligt tar bort en barriär mellan två delsystem vars tryck kan vara mycket olika. Det är uppenbart att denna process inte går enbart via närliggande jämviktstillstånd, utan vi har ett betydande steg av ojämvikt från det att barriären tagits bort tills jämvikt åter ställt in sig.

Vi är dock bara intresserade av ändringen i systemets entropi som processen ger upphov till och då kan vi utnyttja att **entropin är en tillståndsfunktion**. Detta innebär att *vi inte behöver räkna på den verkliga bana som processen följer utan kan räkna på en teoretisk reversibel bana som börjar och slutar i samma tillstånd som den verkliga processen*. Detta är ett "trick" vi ofta kommer att använda.

Vår första uppgift blir alltså att ersätta den verkliga, 'besvärliga', processen med en process vi lätt kan räkna på. Vi kan t.ex. dela upp processen i två steg:

1. Flytta barriären mellan delsystemen reversibelt och isotermt så att de två delsystemen får samma tryck. Om $P_1^0 < P_2^0$ så flyttar vi alltså barriären mot system 1 så att P_1 ökar och P_2 minskar.
2. När $P_1 = P_2$ tar vi bort barriären. Eftersom bägge system har exakt samma tryck och temperatur (de intensiva variablerna) är systemen i jämvikt, och avlägsnandet av barriären kommer inte påverka systemet som helhet. Detta steg medför alltså ingen förändring av entropin.

[Att sammanförandet av två identiska system i jämvikt inte kan leda till en entropiändring är kanske inte helt självklart: man kan ju föreställa sig ett tillskott p.g.a. blandningsentropi. Eftersom molekylerna är identiska blir dock detta tillskott noll – det spelar ingen roll om en viss molekyl i en viss del av hela systemet ursprungligen kommit från delsystem 1 eller 2. En helt annan situation råder om vi blandar två gaser som skiljer sig från varandra. Då får vi mycket riktigt ett bidrag från blandningsentropin som är skiljt från noll. Vid beräkningar på sådana system upptäckte man att termen dock inte försvann om man kontinuerligt lät gaserna närma sig varandra och bli identiska, och detta resultat fick namnet *Gibbs paradox*. Lösningen till paradoxen gavs av insikten att en kontinuerlig övergång från att ämnena är skiljda till att de är identiska, är omöjlig.]

Vi söker hela systemets entropiändring som ju måste vara summan av ändringarna för delsystemen (entropi är en *extensiv* variabel), och kan därför skriva:

$$S = S_1 + S_2 \quad (\text{EQ 1.2})$$

Låt oss räkna på entropiändringen för system 1. Enligt resonemanget ovan uppstår ändringen helt och hållet i delprocess 1 och då denna är isoterm vet vi att inre energin är konstant (gasen är ideal). Ekvation 1.1 ger under dessa förutsättningar alltså:

$$dS_1 = \frac{P_1 dV_1}{T} \quad S_1 = \int_{V_1^0}^{V_1^{jmv}} \frac{P dV}{T} \quad (\text{EQ 1.3})$$

[I det generella fallet skall det naturligtvis vara det *yttre* trycket som förekommer i ovanstående arbetsterm, men eftersom vi här studerar en reversibel process så vet vi att *yttre*

och inre tryck alltid är identiska, varför vi kan sätta in P_1 i vår räkning. Se separat dokument på http://fy.chalmers.se/~jpf/teaching/stat_fys.html för ett utförligt resonemang kring detta.]

Eftersom vi är intresserade av ett uttryck i termer av tryck är det lämpligt att integrera över trycket istället för volymen, och vi utnyttjar därför ideala gaslagen (med bivillkoret att temperaturen är konstant) enligt:

$$PV = NkT \quad V = \frac{NkT}{P} \quad (dV)_T = \frac{-NkT}{P^2} dP \quad (\text{EQ 1.4})$$

$$S_1 = -Nk \int_{P_1^0}^{P^{jmv}} \frac{dP}{P} = -Nk \ln \frac{P^{jmv}}{P_1^0}$$

På motsvarande sätt får vi att entropiändringen för det andra systemet blir:

$$S_2 = -Nk \ln \frac{P^{jmv}}{P_2^0} \quad (\text{EQ 1.5})$$

Det vi saknar nu är ett uttryck för trycket som råder då de två delsystemen är i jämvikt med varandra, och för detta ändamål använder vi ideala gaslagen för det slutgiltiga, blandade, tillståndet:

$$P^{jmv} = \frac{N_{slut} kT_{slut}}{V_{slut}} = \frac{2NkT}{V_1 + V_2} = \frac{2NkT}{NkT \left(\frac{1}{P_1^0} + \frac{1}{P_2^0} \right)} = \frac{2P_1^0 P_2^0}{P_1^0 + P_2^0} \quad (\text{EQ 1.6})$$

Nu kan vi beräkna den totala entropiändringen:

$$S = -Nk \ln \frac{P^{jmv}}{P_1^0} + \ln \frac{P^{jmv}}{P_2^0} = kN \ln \frac{P_1^0 P_2^0}{(P^{jmv})^2} = kN \ln \frac{(P_1^0 + P_2^0)^2}{4P_1^0 P_2^0} \quad (\text{EQ 1.7})$$

Detta är vårt slutgiltiga resultat. Låt oss studera rimligheten i det. För specialfallet att $P_1 = P_2$, d.v.s. att delsystemen är i jämvikt med varandra från första början, så blir entropiändringen noll, vilket är precis vad vi bör förvänta oss. Något mer problematiskt är extremfallet att något av trycken är noll, d.v.s. att den ena behållaren är evakuerad. I detta fall säger ekvation 1.7 att entropiändringen blir oändlig och ekvation 1.6 ger att det slutgiltiga trycket blir noll. Detta till synes orimliga resultat stämmer endast om vi skapar vakuum genom att låta volymen för kärlet gå mot oändligheten. I det mer realistiska fallet att vakuum skapas genom att vi minskar partikelantalet till noll i en ändlig volym, så blir resultatet inte korrekt. Detta beror på att vi i härledningen av 1.6 och 1.7 dels satt partikelantalet N konstant i bägge kärl, och dels använt ideala gaslagen vid flera tillfällen. Bägge dessa steg blir otillåtna om ett av våra ändliga kärl är helt tomt på molekyler. Det är alltså viktigt att inse begränsningarna i resultatet vi fått fram.

(4.5) En mol överhettat vatten förångas vid 110°C och atmosfärstryck. Beräkna

Som sista del i uppgiften skall vi visa att entropiändringen är icke-negativ oavsett vilken vår utgångspunkt är. Detta är enklast att göra rent matematiskt. Tecknet på entropiändringen beror, enligt ekvation 1.7, på om uttrycket

$$\frac{(P_1^0 + P_2^0)^2}{4P_1^0 P_2^0} \quad (\text{EQ 1.8})$$

är mindre eller större än ett. Om det kan bli mindre än ett blir logaritmen negativ och därmed skulle vi få en effektiv minskning av entropin. M.h.a. kvadratkomplettering av nämnaren kan vi visa att så icke är fallet:

$$\begin{aligned} \frac{(P_1^0 + P_2^0)^2}{4P_1^0 P_2^0} &= \frac{(P_1^0 + P_2^0)^2}{(P_1^0 + P_2^0)^2 + 2P_1^0 P_2^0 - (P_1^0)^2 - (P_2^0)^2} \quad (\text{EQ 1.9}) \\ &= \frac{(P_1^0 + P_2^0)^2}{(P_1^0 + P_2^0)^2 - (P_1^0 - P_2^0)^2} = \frac{1}{1 - \frac{(P_1^0 - P_2^0)^2}{(P_1^0 + P_2^0)^2}} \end{aligned}$$

Eftersom kvoten i sista ledet enbart innehåller kvadrater, måste den vara större eller lika med noll, och därmed blir hela uttrycket större eller lika med ett. Alltså blir logaritmen i ekvation 1.7 större eller lika med noll, vilket skulle visas.

2. (4.5) En mol överhettat vatten förångas vid 110°C och atmosfärstryck. Beräkna entropiändringen förutsatt att
- entropin för 110-gradigt vatten i vätskefas är konstant för tryck i intervallet 1 atm till 1.4 atm,
 - vatten och vattenånga är i jämvikt vid 110°C och 1.4atm tryck och förångningsvärmen vid dessa förhållanden är $4 \cdot 10^4$ J/mol,
 - vattenånga beter sig som en ideal gas då trycket är mellan 1 atm och 1.4 atm ! Beräkna sedan vilket fel det sista antagandet leder till om det i det givna intervallet istället gäller att

$$\frac{V}{T} = \frac{R}{P} + 0.46 \text{ cm}^3 / \text{K} !$$

Vi är intresserade av ändringen i **entropi som ju är en tillståndsfunktion** och därmed är ändringen *endast beroende av begynnelse- och sluttillstånd*. Vi kan alltså studera **vilken väg mellan start- och sluttillstånd som helst**, och de tre förutsättningarna vi fått signalerar att det kan vara en god idé att dela upp processen i tre reversibla steg (som inte nödvändigtvis behöver vara genomförbara i verkligheten).

- Först höjer vi trycket isotermiskt till 1.4 atmosfärens tryck utan att något vatten förångas. Förutsättning nr. 1 ger att entropiändringen i detta steg är noll. [Givetvis skulle vi enkelt kunna förånga vattnet också vid atmosfärstryck, men eftersom vatten och ånga då inte är i jämvikt vid $T = 110^\circ\text{C}$, blir förångningen då inte reversibel.]

2. När trycket är uppe i 1.4 atmosfärer behåller vi detta tryck och förångar nu all vätska till ånga. Eftersom temperatur och tryck är konstanta går all värme som tillförs systemet till förångningen av vattnet (se uppgift 1.7, räkneövning 1), och följdaktligen blir den tillförda värmemängden $Q_2 = 4 \cdot 10^4$ J (det är en mol vatten som förångas). Om förångningen sker *reversibelt* (återigen är detta fullt genomförbart i teorin medan det i praktiken blir svårare, men detta bekymrar oss inte) så kan vi skriva:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (\text{EQ 2.1})$$

och eftersom temperaturen är konstant under hela processen får vi då att:

$$S = \frac{Q_2}{T} = \frac{4 \cdot 10^4}{383.15} = 104.4 \text{ J/K} \quad (\text{EQ 2.2})$$

3. Slutligen måste vi åter *sänka trycket reversibelt* vid konstant temperatur $T=110^\circ\text{C}$. Förutsättning tre säger att vi kan betrakta vattenångan som en ideal gas, vilket för en isotermisk process innebär att den inre energin är konstant. Första huvudsatsen leder då till att:

$$Q_3 = -W_3 = \int_{1.4 \text{ atm}}^{1 \text{ atm}} PdV = -RT \int_{1.4 \text{ atm}}^{1 \text{ atm}} \frac{dP}{P} = RT \ln 1.4 \quad (\text{EQ 2.3})$$

där vi i nästista ledet använt ideala gaslagen. Även detta steg är en isotermisk, reversibel process, och entropiändringen blir följdaktligen:

$$S_3 = \frac{Q_3}{T} = R \ln 1.4 = 2.8 \text{ J/K} \quad (\text{EQ 2.4})$$

Den totala entropiändringen blir summan av de tre stegens ändringar, d.v.s.

$$S = 0 + S_2 + S_3 = 107 \text{ J/K} \quad (\text{EQ 2.5})$$

Som sista uppgift skall vi undersöka hur bra approximationen i del 3 är, d.v.s. hur korrekt är det att approximera vattenångan som en ideal gas. Det anges att vi som ett mer korrekt uttryck än allmänna gaslagen skall använda oss av

$$\frac{V}{T} = \frac{R}{P} + 0.46 \text{ cm}^3/\text{K} \quad (\text{EQ 2.6})$$

Som den här ser ut, tycks ekvation 2.6 inte hjälpa oss särskilt mycket, men med hjälp av en av **Maxwells relationer** visar den sig dock mycket användbar. Vi använder oss av ekvation M4.51 (sida 113 i Mandl) som säger att:

$$\frac{S}{P} = - \frac{V}{T} \quad (\text{EQ 2.7})$$

Eftersom vår delprocess just är en tryckökning vid konstant temperatur, och vi är intresserad av vilken entropiändring detta medför, ger en integration av ekvation 2.6 alltså svaret direkt:

$$\begin{aligned} S_3 &= \int_{1.4 \text{ atm}}^{1 \text{ atm}} \frac{S}{P} \frac{dP}{T} = \int_{1.4 \text{ atm}}^{1 \text{ atm}} \frac{R}{P} - 0.46 \cdot 10^{-6} dP \\ &= R \ln 1.4 + 0.46 \cdot 10^{-6} (1.4 - 1) \cdot 10^5 \end{aligned} \quad (\text{EQ 2.8})$$

En jämförelse med vårt förra resultat, ekvation 2.4, ger att felet p.g.a. idealgas-approximationen är:

$$S_{\text{approximationsfel}} = 0.019 \text{ J/K} \quad (\text{EQ 2.9})$$

vilket är väldigt lite. Approximationen visar sig alltså vara god.

3. (4.14 i kompendiet) Ett system med $C_p = 8.4 \text{ kJ/K}$ värms upp isobariskt från 0°C till 400°C . Beräkna universums entropiändring om uppvärmningen sker genom att
- det nollgradiga systemet bringas i kontakt med en värmereservoar vid $T = 400^\circ\text{C}$,
 - eller det nollgradiga systemet först bringas i kontakt med en värmereservoar vid $T = 200^\circ\text{C}$, och när jämvikt med detta ställt in sig värms det upp den sista biten m.h.a. en värmereservoar vid $T = 400^\circ\text{C}$.
 - Hur skulle vi kunna värma upp systemet utan att universums entropi påverkas ?
-

Vi studerar här ett system vars **värmekapacitet får antas konstant** inom det temperaturintervall som är av intresse. Eftersom **trycket** anges vara **konstant** under hela processen, och då vi har den isobara värmekapaciteten, är det lätt att beräkna det *tillförda värmets*:

$$Q_{0 \rightarrow 400} = \int_{273.15}^{673.15} C_p dT = 400 \cdot 8.4 \cdot 10^3 = 3.36 \cdot 10^6 \text{ J} \quad (\text{EQ 3.1})$$

För att beräkna den *entropiändring* uppvärmningen innebär *för systemet* använder vi oss som vanligt av att *entropin är en tillståndsvariabel*, och att vi därför kan studera entropiändringen längs en reversibel bana (vilket på formelspråk innebär att vi sätter $dQ = TdS$ – se diskussionen på sidor 86-87 i Mandl). Då får vi:

$$\begin{aligned} S_{\text{system}} &= \int_{T=0^\circ\text{C}}^{T=400^\circ\text{C}} \frac{1}{T} dQ = C_p \int_{273.15}^{673.15} \frac{dT}{T} & (\text{EQ 3.2}) \\ &= 8.4 \cdot 10^3 \ln \frac{673.15}{273.15} \\ &= 7.58 \cdot 10^3 \text{J/K} \end{aligned}$$

Frågan är nu vad ändringen i värmebadets entropi blir för de två fallen.

a: Ett enda värmebad vid $T = 400^\circ\text{C}$

Från första huvudsatsen och ekvation 3.1 kan vi dra slutsatsen att värmemängden som lämnar värmereservoaren är $3.36 \cdot 10^6 \text{J}$. Eftersom temperaturen för reservoaren är konstant får vi därmed lätt fram entropiändringen enligt (jämför med ekvation 2.2):

$$S_{\text{omgivning}} = \frac{-3.36 \cdot 10^6}{673.15} = -5\text{kJ/K} \quad (\text{EQ 3.3})$$

[Observera att täljaren är negativ eftersom Q alltid är definierad som värme *tillförd* systemet under betraktelse.]

För att beräkna den resulterande entropiändringen i universum lägger vi helt enkelt ihop systemets och reservoarens entropiändringar:

$$S_{\text{universum}} = 7.58 - 5 = 2.6\text{kJ/K} \quad (\text{EQ 3.4})$$

b: Två värmebad vid $T = 200^\circ\text{C}$ resp. $T = 400^\circ\text{C}$

Denna gång sker uppvärmningen via två isobariska processer och vi måste beräkna entropiändringen för omgivningen i två steg, där det från omgivningen bortförda värmets i bägge fall är $\frac{Q_0}{2} = \frac{400}{2} = 1.68 \cdot 10^6 \text{J}$.

$$S^1_{\text{omgivning}} = \frac{-1.68 \cdot 10^6}{473.15} = -3.55\text{kJ/K} \quad (\text{EQ 3.5})$$

$$S^2_{\text{omgivning}} = \frac{-1.68 \cdot 10^6}{673.15} = -2.5\text{kJ/K} \quad (\text{EQ 3.6})$$

$$(S_{\text{omgivning}} = S^1_{\text{omgivning}} + S^2_{\text{omgivning}}) = -6.05\text{kJ/K} \quad (\text{EQ 3.7})$$

Den totala minskningen av omgivningens entropi blir nu alltså något större och följaktligen blir även ökningen av universums entropi lägre:

$$S_{\text{universum}} = 7.58 - 6.05 = 1.5\text{kJ/K} \quad (\text{EQ 3.8})$$

c: Hur minimerar vi ökningen av universums entropi ?

Uppenbarligen minskar entropiökningen då antalet steg i uppvärmningen ökar. Ju större temperaturskillnaden mellan system och värmebad är, desto större skillnad blir det mellan systemets entropiökning och värmebadets entropiminskning. Det ultimata sättet att värma upp systemet är alltså med ett oändligt antal värmereservoarer mellan vilka temperaturen ökar i infinitesimala steg från 0°C till 400°C . Detta skulle precis motsvara en *reversibel* uppvärmning, och det generella svaret på frågan är alltså: gör processen så nära reversibel så möjligt !

Räkneövning fem i termodynamik, hösten 2000

Termodynamiska potentialer och relationer (kapitel 4)

Jan Lagerwall

Om du upptäcker tryckfel eller har frågor om eller kommentarer till resonemangen, så är jag mycket tacksam om du meddelar mig på e-post: jpf@fy.chalmers.se

-
1. (4.4) En mol kväveoxid sönderfaller i N_2 och O_2 vid $T_{i,s} = 25^\circ C$ och $P_{i,s} = 1$ atm. (Indexen i och s indikerar *inital-* och *slut-*tillstånd.) Vid denna process ökar entropin med $76J/K$ och entalpin minskar med $8.2 \cdot 10^4 J$. Vad blir ändringen i Gibbs fria energi ?
-

[Här dyker ett flertal olika termodynamiska potentialer upp, så det kan vara vettigt att börja resonera lite kring vad de innebär. *Entalpin, H*, dök upp redan under första räkneövningen och i tillägget (som finns på nätet – jag hann aldrig gå igenom det på övningen) kom vi fram till att denna potential precis motsvarar värmet som tas upp från omgivningen vid en kemisk reaktion. I vårt fall är entalpiändringen negativ vilket innebär att systemet avger värme vid reaktionen, d.v.s. sönderfallet är en exoterm reaktion.

Gibbs fria energi kommer ofta till användning när vi studerar experimentella förlopp. Skälet till detta är att de *naturliga variablerna*¹ för G är trycket och temperaturen, och de är ju båda relativt lätta att experimentellt mäta. Liksom Helmholtz fria energi, F , kan vi också använda G för att avgöra jämviktstillståndet för ett system. Regeln är nämligen att *jämviktstillståndet alltid motsvarar minimum i fria energin* (Gibbs eller Helmholtz).]

Den matematiska definitionen av Gibbs fria energi lyder:

$$G = E + PV - TS \quad (\text{EQ 1.1})$$

-
1. Om vi för ett visst system kan uttrycka en termodynamisk potential i dess naturliga variabler, kan vi utifrån detta uttryck fullständigt beskriva jämviktstillståndet för systemet

(4.4) En mol kväveoxid sönderfaller i N₂ och O₂ vid T_{i,s} = 25°C och P_{i,s} = 1 atm.

Eftersom entalpin är definierad enligt:

$$H = E + PV \quad (\text{EQ 1.2})$$

kan vi uppenbarligen skriva Gibbs fria energi i termer av entalpi istället för energi:

$$G = H - TS \quad (\text{EQ 1.3})$$

I uppgiften är det givet att initial- och sluttillstånden har samma temperatur. För detta fall leder ekvation 1.3 till:

$$(\Delta G)_T = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{EQ 1.4})$$

[Eftersom Gibbs fria energin är en tillståndsfunktion vet vi att ändringen i G är oberoende av om temperaturen ökar under processen eller inte – varje jämviktstillstånd motsvaras av ett entydigt värde på varje tillståndsfunktion.]

Ändringen i entalpi och entropi är givna i uppgiften, liksom initial- och sluttemperaturen, och vi får därmed:

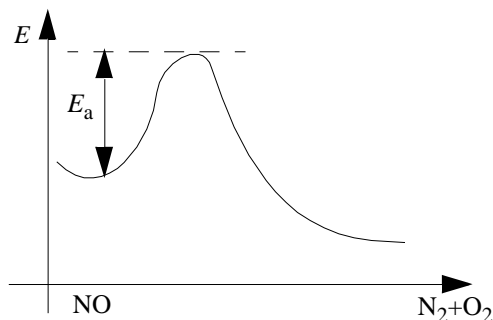
$$\Delta G = -8.2 \cdot 10^4 - 298.15 \cdot 76 = -105 \text{ kJ} \quad (\text{EQ 1.5})$$

Resultatet visar alltså att Gibbs fria energi skulle minska om gasen sönderfall i sina konstituenten, men ändå visar sig kväveoxid vara stabil vid rumstemperatur ! Hur går detta ihop ? För att förklara detta måste vi känna till lite teori för hastigheten med vilken kemiska reaktioner sker. Ofta följer frekvensen med vilka molekyler i systemet reagerar den s.k. *Arrheniusekvationen*¹

$$f = f_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{EQ 1.6})$$

där *aktiveringsenergin*, E_a , är uttryckt som energi per mol. Aktiveringsenergin är den energibarriär som måste överskridas för att reaktionen skall fortskrida (se nedanstående figur). Även om energin för det slutgiltiga jämviktstillståndet är lägre än ursprungstillståndet så ökar systemets energi alltid i början av reaktionen. Annars skulle ju ursprungstillståndet vara fullständigt instabilt. I vårt fall känner vi inte till hur stor barriären är så vi kan inte räkna ut något värde för sönderfallsfrekvensen i ekvation 1.6, men eftersom vi vet att kväveoxid är "skenbart" stabilt vid rumstemperatur kan vi dra slutsatsen att aktiveringsenergin måste vara rätt stor.

1. Efter svensken Svante Arrhenius (1859-1927), som för övrigt var Agnes Wolds morfar (se GP i söndags).



2. (4.7) Vad är det maximala nyttiga arbetet som kan utvinnas då vi kyler en mol ideal gas vid konstant volym från T_1 till T_0 , där T_0 är omgivningens temperatur ?
-

Det maximala arbetet utvinns alltid genom att kyla systemet *reversibelt* (i verkligheten "så reversibelt som möjligt"). Enligt ekvation M4.61, sida 103, har vi då:

$$-W_u^{max} = - E - P_0 V + T_0 S = T_0 S - E \quad (\text{EQ 2.1})$$

där vi i sista steget utnyttjat att volymen inte ändras. Eftersom vi studerar en reversibel kylning tar andra huvudsatsen formen M4.13a:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (\text{EQ 2.2})$$

och vi kan därmed skriva:

$$\begin{aligned} S &= \int_0^Q \frac{dQ}{T} = [1:a \text{ HS för konstant volym} \Rightarrow Q = E] \\ &= \int_0^E \frac{dE}{T} = \int_{T_1}^{T_0} \frac{C_V dT}{T} \end{aligned} \quad (\text{EQ 2.3})$$

Vi vet egentligen inte mycket om hur C_V ser ut för den ideala gasen, men på sida 87 nämns ett resultat som vi kommer härleda längre fram, nämligen att energin för en ideal gas under vissa omständigheter ges av:

$$E = \frac{3}{2} NkT \quad (\text{EQ 2.4})$$

och av detta framgår att värmekapaciteten är konstant. Alltså får vi:

$$S = C_V \ln \frac{T_0}{T_1} \quad (\text{EQ 2.5})$$

Eftersom värmekapaciteten är konstant får vi också lätt att:

$$E = \int_{E(T_1)}^{E(T_0)} dE = C_V \int_{T_1}^{T_0} dT = C_V(T_0 - T_1) \quad (\text{EQ 2.6})$$

Därmed kan vi beräkna det maximala nyttiga arbetet till:

$$-W_u^{max} = T_0 C_V \ln \frac{T_0}{T_1} - C_V(T_0 - T_1) \quad (\text{EQ 2.7})$$

3. (4.15 i kompendiet) Studera ett system av N magnetiska atomer med spinn $1/2$. Vid höga temperaturer har vi slumpmässig orientering på spinnen, d.v.s. $p(\text{UPP}) = p(\text{NER})$ (*paramagnetism*). Vid låga temperaturer inträder dock en fasövergång och systemet blir ferromagnetiskt, d.v.s. orienteringen för spinnen blir mer och mer homogen då temperaturen sjunker. En grov approximation av systemets värmekapacitet lyder:

$$C_{spinn}(T) = \begin{cases} C_1 \left(2 \frac{T}{T_1} - 1 \right) & \text{för } \frac{T_1}{2} < T < T_1 \\ 0 & \text{annars} \end{cases}$$

d.v.s. vid T_I (Curie-temperaturen) sker fasövergången mellan det paramagnetiska och det ferromagnetiska tillståndet. Utifrån entropiresonemang, vad är det maximala värdet på C_I ?

Om vi går tillbaks till den statistiska definitionen av entropi, given i kapitel 2 som

$$S = k \ln \Omega \quad (\text{EQ 3.1})$$

så ser vi att det maximala värdet på entropin inträffar om degenerationen för makrotillståndet är maximal. Det maximala värdet på degenerationen för det paramagnetiska tillståndet härleddes i kapitel 2.2 och det visade sig vara:

$$\Omega_{max} = \frac{N}{2} \quad (\text{EQ 3.2})$$

Den maximala entropin blir följaktligen:

$$S_{max} = k \ln \frac{N}{2} = k (N \ln N - N - 2 \frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} - \frac{N}{2}) = kN \ln 2 \quad (\text{EQ 3.3})$$

där vi använde Stirlings formel i andra steget. En intressant iakttagelse är att den maximala entropin blir densamma som om *alla* 2^N tillstånd varit tillgängliga, d.v.s. kravet att

systemet inte skall ha någon makroskopisk magnetisering spelar ingen roll! (Åtminstone inte inom de gränser som approximationen från Stirlings formel innebär.)

Del två av uppgiften blir nu att fråga sig vad den maximala entropin blir i termer av värmekapacitet. Den tredje huvudsatsen säger att entropin vid absoluta nollpunkten är noll, så entropin vid en viss temperatur T_x kan vi få genom att integrera:

$$S(T_x) = \int_0^{T_x} dS \quad (\text{EQ 3.4})$$

Låt oss i vanlig ordning studera en *reversibel* uppvärmning från $T = 0$ till $T = T_x > T_1$. Då gäller ju

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{CdT}{T} \quad (\text{EQ 3.5})$$

och vi kan beräkna entropin vid temperaturen T_x enligt:

$$\begin{aligned} S(T_x) &= \int_0^{T_x} \frac{CdT}{T} = \int_{T_1/2}^{T_1} C_1 \left(2\frac{T}{T_1} - 1 \right) \frac{dT}{T} = \frac{2C_1}{T_1} \int_{T_1/2}^{T_1} dT - C_1 \int_{T_1/2}^{T_1} \frac{dT}{T} \quad (\text{EQ 3.6}) \\ &= \frac{2C_1}{T_1} T_1 - \frac{T_1}{2} - C_1 \ln \frac{T_1}{T_1/2} = C_1(1 - \ln 2) \end{aligned}$$

Men i ekvation 3.3 kom vi fram till att den maximala entropin var lika med $kN \ln 2$ och därmed kan vi sätta:

$$S_{max} = kN \ln 2 = C_1^{max}(1 - \ln 2) \quad C_1^{max} = kN \frac{\ln 2}{1 - \ln 2} \quad 2.26kN \quad (\text{EQ 3.7})$$

Räkneövning sex i termodynamik, hösten 2000

Enkla termodynamiska system (kapitel 5)

Jan Lagerwall

Om du upptäcker tryckfel eller har frågor om eller kommentarer till resonemangen, så är jag mycket tacksam om du meddelar mig på e-post: jpf@fy.chalmers.se

Under dagens övning kommer vi att använda tabellverk en hel del, och i de två sista uppgifterna kommer vi räkna på flödesprocesser. Vi kommer därmed behöva använda en del storheter vi hitills inte jobbat med, i synnerhet olika intensiva varianter av de storheter vi hitills lärt oss är extensiva, och möjligheterna till förvirring med olika beteckningar är stor. Jag börjar därför med att sammanfatta storheterna vi kommer använda och hur jag betecknar dem.

TABELL 1.

Storheter och deras beteckningar under dagens övning.

Beteckning	Storhet	Typ	Dimension
V	volym	extensiv	m^3
v	specifika volymen	intensiv	m^3/kg
N	antal molekyler	extensiv	-
n	antal mol	extensiv	mol
H	entalpi	extensiv	J
h	specifika entalpin	intensiv	J/kg
E	inre energin	extensiv	J
e	specifika inre energin	intensiv	J/kg
S	entropi	extensiv	J/K
s	specifika entropin	intensiv	$\frac{J}{kg \cdot K}$

TABELL 1.

Storheter och deras beteckningar under dagens övning.

Beteckning	Storhet	Typ	Dimension
C_V, C_P	värmekapacitet	extensiv	J/K
c_V, c_P	specifika värmnet	intensiv	$\frac{J}{kg \cdot K}$
m	massa	extensiv	kg
\dot{m}	massflöde	-	kg/s
u	flödes hastighet	-	m/s
M	molmassa	-	g/mol
R	gaskonstanten	-	$8.31 \frac{J}{mol \cdot K}$
k	Boltzmanns konstant	-	$1.381 \cdot 10^{-23} J/K$
N_a	Avogadros tal	-	$6.02 \cdot 10^{23} mol^{-1}$

1. (5.34 i kompendiet) Helium vid initialtemperaturen $T_i = 18^\circ\text{C}$ och initialtrycket $P_i = 100\text{kPa}$ komprimeras adiabatiskt och reversibelt tills volymen är $1/8$ av ursprungsvolymen. Vad blir sluttrycket och sluttemperaturen om man betraktar helium som en ideal gas ?

Vad säger oss förutsättningarna ?

- **Adiabatisk** $\Rightarrow Q = 0$, vilket insatt i första huvudsatsen ger att $E = W$.
- **Reversibel** $\Rightarrow dS = \frac{dQ}{T} = 0$

För en *adiabatisk, reversibel* process gäller alltså att *entropin är konstant*. I kapitel fem härleds ett uttryck (ekvation M5.23c) för den absoluta entropin för ideala gaser:

$$S = C_V \ln T + Nk \ln \frac{V}{N} + C \quad N \quad (\text{EQ 1.1})$$

där C är en konstant. Eftersom entropin inte förändras av vår adiabatiska, reversibla process måste detta uttryck ge samma resultat vare sig vi stoppar in initial- eller sluttillståndet, och därmed bör vi kunna lösa ut de storheter som efterfrågas.

Eftersom N är oförändrat i processen har konstanten C ingen betydelse, och vi får:

$$C_V \ln T_i + Nk \ln \frac{V_i}{N} = C_V \ln T_s + Nk \ln \frac{V_s}{N}$$

där indexen i och s indikerar initial- och sluttillstånd. Om vi använder att $V_s = V_i/8$ och möblerar om termerna lite, får vi:

$$C_V \ln \frac{T_i}{T_s} = -Nk \ln 8 \quad (\text{EQ 1.2})$$

Ur detta följer att:

$$\frac{T_s}{T_i}^{C_V} = 8^{Nk} \quad (\text{EQ 1.3})$$

och vår sluttemperatur blir:

$$\begin{aligned} T_s &= T_i \cdot 8^{\frac{Nk}{C_V}} = T_i \cdot 8^{\frac{Nk}{m c_V}} = T_i \cdot 8^{\frac{n N_A k}{m c_V}} \\ &= 291.15 \cdot 8^{\frac{6.02 \cdot 10^{23} \cdot 1.381 \cdot 10^{-23}}{4.003 \cdot 10^{-3} \cdot 3.1156 \cdot 10^3}} = 1164 \text{ K} = 891^\circ \text{C} \end{aligned} \quad (\text{EQ 1.4})$$

Molmassan och specifika värmnet för helium finner man i tabell A8.

För att beräkna sluttrycket använder vi oss av ideala gaslagen, som ger:

$$P_s = \frac{NkT_s}{V_s} = \frac{P_i V_i}{kT_i} \frac{kT_s}{V_i/8} = \frac{10^5 \cdot 8 \cdot 1164.4}{291.15} = 3.2 \text{ MPa} \quad (\text{EQ 1.5})$$

2. (5.38 i kompendiet) Luft vid temperaturen 20°C pressas genom en strypventil, varvid trycket sjunker från 2.0MPa till 100kPa.

a) Visa att $s = - \frac{P_s}{P_i} \frac{V}{T} dP$

b) Hur stora blir ändringarna i temperatur och specifika entropin om luften behandlas som en idealgas ?

c) Vad blir temperaturändringen om gasen är nära en idealgas men bättre beskrivs med van der Waals-ekvationen ? Vad blir inversionstemperaturen (den ingångstemperatur över vilken ventilen leder till en högre utgångstemperatur) ?

Situationen vi här studerar diskuteras i Mandl, avsnitt 5.5.2, "The Joule-Thomson effect". Det man bör lägga på minnet från denna diskussion är att vid ett **adiabatiskt** (det står visserligen inte i vår uppgift att ventilen är termiskt isolerad, men detta får vi anta) **flöde genom en ventil är entalpin oförändrad**, $h_i = h_s$. Det finns också ett flertal andra användbara resultat, några av vilka vi snart får anledning att återkomma till.

A. Härledning av entropiändringen

Eftersom vi vet att entalpin är oförändrad, och vi söker entropin, kan det vara en god idé att söka ett samband mellan dessa. En lämplig startpunkt är vår bekanta termodynamiska identitet (ekvation M4.12):

$$de = Tds - Pdv \quad (\text{EQ 2.1})$$

Eftersom vi inte vet något om inre energin, undersöker vi om vi kan ersätta den m.h.a. entalpin:

$$\begin{aligned} dh &= de + Pdv + vdP \\ de &= dh - Pdv - vdP \end{aligned} \quad (\text{EQ 2.2})$$

Ekvation 2.2 insatt i ekvation 2.1 ger nu:

$$\begin{aligned} dh - Pdv - vdP &= Tds - Pdv \\ Tds &= dh - vdP \end{aligned} \quad (\text{EQ 2.3})$$

Eftersom vi i vårt fall vet att entalpiändringen är noll får vi:

$$ds = \frac{-vdP}{T} \quad s = - \int_{P_i}^{P_s} \frac{v}{T} dP \quad (\text{EQ 2.4})$$

v.s.v.

B. Inom idealgasapproximationen, hur ändras temperatur och entropi ?

För att beräkna entropin använder vi helt enkelt det uttryck vi just har härlett tillsammans med ideala gaslagen. Eftersom vi nu räknar med intensiva storheter kan det dock vara lämpligt att börja skriva den senare på ett lämpligt sätt:

$$\begin{aligned} PV &= nRT \\ Pmv &= nRT \\ PnMv &= nRT \\ PMv &= RT \end{aligned} \quad (\text{EQ 2.5})$$

Den sista formen passar våra syften fint i denna uppgift. Ekvation 2.4 och 2.5 ger nu:

$$\begin{aligned} s &= - \int_{P_i}^{P_s} \frac{v}{T} dP = - \int_{P_i}^{P_s} \frac{1}{P} \frac{RT}{MP} dP = - \frac{R}{M} \ln \frac{P_s}{P_i} \\ &= \frac{-8.31}{28.97 \cdot 10^{-3}} \ln \frac{10^5}{2 \cdot 10^6} = 860 \frac{J}{kg \cdot K} \end{aligned} \quad (\text{EQ 2.6})$$

där molmassan för luft är hämtad ur tabell A.8.

Att beräkna temperaturändringen är lätt så länge vi kan behandla luften som en ideal gas. Om vi utgår från definitionen av entalpin, kan vi skriva:

$$dh = de + d(Pv) \quad (\text{EQ 2.7})$$

Vi vet sedan tidigare att inre energin för en ideal gas bara är en funktion av temperaturen, och m.h.a. ideala gaslagen kan vi se att detsamma gäller för den andra termen i ekvation 2.7:

$$d(Pv) = d \frac{RT}{M} = \frac{R}{M}dT \quad (\text{EQ 2.8})$$

Alltså kan vi konstatera att för en ideal gas är även *entalpin* en funktion enbart av temperaturen, och då vår entalpi är oförändrad i denna uppgift kan vi följdaktligen dra slutsatsen att $T = 0..$

[I förra versionen av min lösning gjorde jag ett grovt misstag: jag skrev om differentia-len dP med hjälp av ideala gaslagen men glömde att T inte nödvändigtvis är konstant ! Den korrekta versionen av omskrivningen är förstås:

$$dP = -\frac{RT}{Mv^2}dv + \frac{R}{Mv}dT \quad (\text{EQ 2.9})$$

Om vi sätter in detta resultat i ekvation 2.2 får vi

$$dh = de + \frac{RT}{Mv}dv + v - \frac{RT}{Mv^2}dv + \frac{R}{Mv}dT = de + \frac{R}{M}dT \quad (\text{EQ 2.10})$$

vilket är precis det resultat vi får om vi sätter in ekvation 2.8 i 2.7. Eftersom dT i vårt fall är noll är slutsatsen att $dh = de$ visserligen korrekt i detta specialfall, men då jag använde denna slutsats för att *visa att temperaturen är konstant* faller förstås resonemanget – det blir ett cirkelbevis. Den korrekta lösningen måste tillåta en variation i temperaturen.]

C. Vad ger van der Waals-ekvationen ?

I sista delen skall vi studera hur situationen förändras om luft *inte* kan betraktas som ideal gas. Istället gör vi enklast möjliga vidareutveckling och utnyttjar van der Waals-ekvationen. Denna ekvation är snarlik den s.k. *Virialexpansionen* som diskuteras i Mandl, avsnitt 5.5.1 och 5.5.2. [För en historisk bakgrund till van der Waals- och virial-ekvationerna, se separat pdf-dokument på min undervisningswebbsida.]

I det senare avsnittet presenteras Joule-Thomson-koefficienten:

$$J_T = \frac{T}{P} \quad (\text{EQ 2.11})$$

Eftersom vi är intresserade av temperaturändringen som följd av tryckminskningen vid det isentalpiska flödet genom ventilen, är det uppenbart att det kan vara en god idé att finna ett uttryck för denna koefficient. Mandl hjälper oss en god bit på vägen i slutet av avsnitt 5.5.2, där han visar att J_T kan skrivas i termer av den andra virialkoefficienten för en gas som ligger nära idealt beteende. Bokens ekvation 5.47 ger:

$$J_T = \frac{T \frac{dB_2(T)}{dT} - B_2(T)}{c_p} \quad \frac{Km^3}{J} \quad (\text{EQ 2.12})$$

Eftersom bokens härledning är gjord med *molära* storheter (exempelvis volym/mol), medan vi i vår uppgift arbetar med *specifika* storheter (volym/kg, etc.), använder vi i vår variant det specifika värmnet c_v och dimensionen för virialkoefficienten blir

$$[B_2] = m^3/kg.$$

Vi söker alltså ett uttryck för B_2 och eftersom vi skall utgå från van der Waals-ekvationen prövar vi att identifiera koefficienterna i de två tillståndsekvationerna. Virialexpansionen till andra ordningen ger (vi gör en expansion av idealgaslagen på sista formen i Ekvation 2.5):

$$Pv = \frac{R}{M}T \left(1 + \frac{B_2}{v} \right) \quad (\text{EQ 2.13})$$

vilket vi kan jämföra med motsvarande uttryck från van der Waals-ekvationen:

$$Pv = \frac{RTv}{M(v-b)} - \frac{a}{v} = \frac{RT}{M} \frac{v}{v-b} - \frac{aM}{RTv} \quad (\text{EQ 2.14})$$

Parenteserna i ekvation 2.13 och 2.14 måste vara identiska, varför vi får:

$$\begin{aligned} \frac{B_2}{v} &= \frac{v}{v-b} - \frac{Ma}{RTv} - 1 \\ B_2 &= \frac{v^2}{v-b} - \frac{Ma}{RT} - v = \frac{v^2 - v^2 + vb}{v-b} - \frac{Ma}{RT} = \frac{b}{1-b/v} - \frac{Ma}{RT} \end{aligned} \quad (\text{EQ 2.15})$$

Eftersom vi vill ha ett uttryck som bara är en funktion av temperaturen, ställer b/v -termen i nämnaren till det en aning, så vi undersöker om den är av betydelse. Koefficienten b är angiven till $1.2 \cdot 10^{-3} m^3/kg$ och den specifika volymen för luft kan vi approximativt få ur ideala gaslagen på formen 2.5 (det räcker om storleksordningen på approximationen är korrekt):

$$v(20^\circ\text{C}) = \frac{RT}{MP} = \frac{8.31}{28.97} \frac{293.15}{10^{-3} \cdot 10^5} = 0.84 m^3/kg \quad (\text{EQ 2.16})$$

Storleksordningen på den oönskade termen är alltså 10^{-3} och vi kan med gott samvete försumma den i ekvation 2.15. Efter en enkel derivering har vi så allt vi behöver i ekvation 2.12, och vi får:

$$J_T = \frac{T \frac{Ma}{RT^2} - b - \frac{Ma}{RT}}{c_p} = \frac{1}{c_p} \frac{2Ma}{RT} - b \quad (\text{EQ 2.17})$$

Temperaturändringen fås nu enligt:

$$T = \frac{P_s}{P_i} \frac{T}{P} \frac{dP}{H} = \frac{P_s}{P_i} \frac{1}{c_p} \frac{2Ma}{RT} - b \, dP \quad (\text{EQ 2.18})$$

För att kunna beräkna detta utnyttjar vi det faktum att $T \ll T$, så att vi kan approximera temperaturen som konstant under integreringen, vilket ger:

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{c_p} \frac{2Ma}{RT_i} - b (P_s - P_i) & (\text{EQ 2.19}) \\ &= \frac{1}{1.0035 \cdot 10^3} \frac{2 \cdot 28.97 \cdot 10^{-3} \cdot 0.17 \cdot 10^3}{8.31 \cdot 293} - 1.2 \cdot 10^{-3} \cdot (10^5 - 2 \cdot 10^6) \\ &= -5.4K \end{aligned}$$

Det sista vi skall göra är att finna inversionstemperaturen. I avsnitt 5.5.2 anges att denna definieras av att täljaren i ekvation 2.12 blir noll, vilket i vårt fall innebär:

$$\frac{2Ma}{RT_{inv}} - b = 0 \quad T_{inv} = \frac{2Ma}{bR} = \frac{2 \cdot 28.97 \cdot 10^{-3} \cdot 0.17 \cdot 10^3}{1.2 \cdot 10^{-3} \cdot 8.31} = 988K \quad (\text{EQ 2.20})$$

3. (5.42) N₂ expanderar reversibelt och adiabatiskt genom en dysa med flödet 0.2kg/s. Ingångstrycket är $P_i = 500\text{kPa}$, utgångstrycket är $P_u = 100\text{kPa}$, ingångstemperaturen är $T_i = 200^\circ\text{C}$ och ingångshastigheten är $u_i = 10\text{m/s}$. Bestäm utgångshastigheten u_e och utloppets tvärsnittsarea A om kvävgasen får behandlas som idealgas !
-

Här får vi ta tilläggskompendiet till hjälp för att komma vidare. Längst ned på sida 16 finns ett uttryck som ser användbart ut. Det bygger på första huvudsatsen för den s.k. *kontrollvolymen* inom vilket in- och utflöde sker. Eftersom gasen nu rör på sig finns det en energiterm mer att ta hänsyn till än vid tidigare räkningar: den kinetiska energin för den makroskopiska gasen. [Observera att denna är skiljd från den kinetiska inre energin som är nollskiljd även om gasen står still – den kinetiska energin vi här talar om är helt och hållet relaterad till det makroskopiska flödet av gas.]

Eftersom vi inte tar ut något nyttigt arbete ur systemet, och inget värme tillförs (expansionen är adiabatisk), leder första huvudsatsen till resultatet (se härledningen på sida 16):

$$u_e = \sqrt{u_i^2 - 2(h_e - h_i)} \quad (\text{EQ 3.1})$$

Eftersom ingångshastigheten är given handlar vårt arbete om att ta fram förändringen i entalpi. Vi konstaterade tidigare (se ekvation 2.10) att ändringen i entalpi för en ideal gas är lika med ändringen i inre energi, och därmed har vi att:

$$dh = de = \frac{e}{T} dT = c_p dT \quad (\text{EQ 3.2})$$

För att få fram entalpiändringen behöver vi alltså temperaturskillnaden, och för att finna den går vi tillbaks till vår allra första räkneövning. Under lösningen av uppgift 1.1 kom vi fram till, att för en adiabatisk process på en ideal gas gäller:

$$T_i V_i^{-1} = T_e V_e^{-1} \quad (\text{EQ 3.3})$$

$$T_i \frac{nRT_i}{P_i}^{-1} = T_e \frac{nRT_e}{P_e}^{-1}$$
$$\frac{T_i}{P_i^{-1}} = \frac{T_e}{P_e^{-1}}$$
$$T_e = T_i \frac{P_e^{1-\gamma}}{P_i^{1-\gamma}} = T_i \frac{P_e^{1-\frac{c_v}{c_p}}}{P_i^{1-\frac{c_v}{c_p}}}$$

Vi letar upp de specifika värmena för kvävgas i tabell A8 och får då:

$$T_e = 473.15 \frac{1}{5}^{1-\frac{0.7448}{1.0416}} = 299K \quad (\text{EQ 3.4})$$

Med hjälp av ekvation 3.1, 3.2 och 3.4 får vi nu:

$$u_e = \sqrt{10^2 - 2 \cdot 1.0416 \cdot 10^3 (299 - 473.15)} = 602m/s \quad (\text{EQ 3.5})$$

För att få utloppsarean utgår vi från kontinuitetsvillkoret, d.v.s. att massflödet in i kontrollvolymen är lika med massflödet ut ur kontrollvolymen:

$$\dot{m}_i = \dot{m}_e = \dot{n}_e M = \frac{P_e \dot{V}_e}{RT_e} M = \frac{P_e M}{RT_e} A u_e \quad (\text{EQ 3.6})$$
$$A = \frac{\dot{m}_i RT_e}{P_e M u_e} = \frac{0.2 \cdot 8.31 \cdot 299}{10^5 \cdot 28.013 \cdot 10^{-3} \cdot 602} = 2.9cm^2$$

där vi först använde ideala gaslagen och slutligen slog upp molmassan för kväve i tabell A8.

LYCKA TILL PÅ DUGGAN !!!

Räkneövning sju i termodynamik, hösten 2000

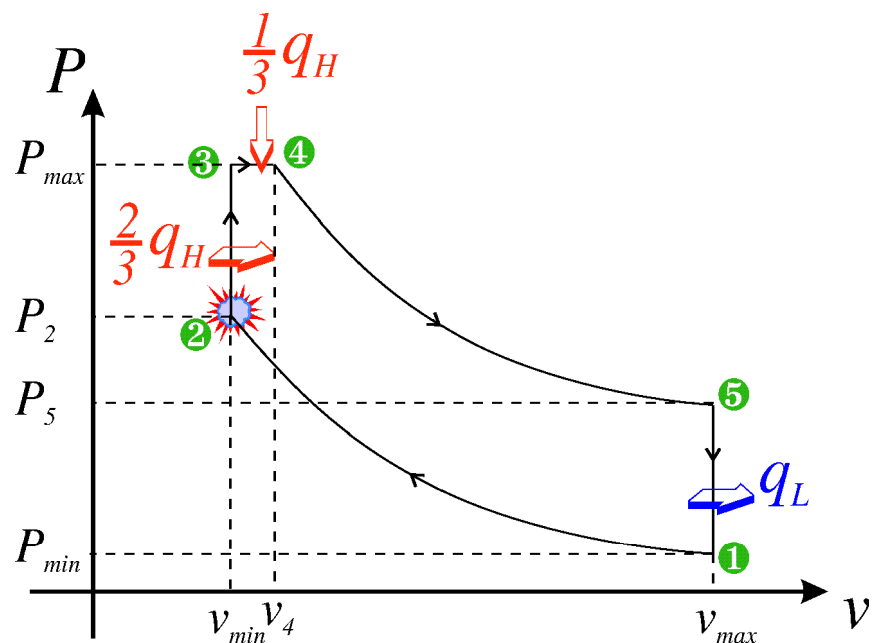
Värmemotorer & kylmaskiner (kapitel 5 & sammanfattningskompendium)

Jan Lagerwall

Om du upptäcker tryckfel eller har frågor om eller kommentarer till resonemangen, så är jag mycket tacksam om du meddelar mig på e-post: jpf@fy.chalmers.se

1. (5.18 i tilläggskompendiet) Studera en modifierad Otto-cykel, beskriven av nedanstående figur ! Bestäm maximal temperatur, maximalt tryck, verkningsgraden, samt jämför resultaten med den ideala Otto-cykeln !

Den variant av Otto-cykeln vi studerar kan illustreras på följande sätt.



Här har vi utelämnat det första steget (insprutningen av bränslet) liksom det sista (uttryckandet av restavgaser), eftersom dessa steg inte har någon betydelse för vår idealiserade cykel (varken arbete eller värmeutväxling sker i dessa steg). Istället består vår modifierade Otto-cykel av följande steg:

- **1-2** Luften (i Otto-cykeln antas systemet uteslutande bestå av en väldefinierad mängd luft) komprimeras *adiabatiskt* och *reversibelt*. Volymen minskar alltså och trycket ökar.
- **2-3** Efter kompressionen *absorberas värmemängden* $\frac{2}{3}q_H$ av systemet vid *konstant volym*. Därmed ökar trycket till sitt maximala värde P_{max} . I verkligheten antänds bensin-luft-blandningen när kompressionen är avslutad (**2**), och det är denna explosion som producerar värmets.
- **3-4** Detta steg är det som skiljer vår cykel från den vanliga Otto-cykeln. Innan allt värme från explosionen tagits upp *ändras processen från isokor* (konstant volym) *till isobar* (konstant tryck). Under det isobara steget **3-4** *absorberas värmemängden* $\frac{1}{3}q_H$ och specifik volymen ökar till v_2 .
- **4-5** I detta steg, och i det förra, utför motorn *arbetet* genom att trycka tillbaks kolven. *Volymen ökar* här från v_4 till v_{max} samtidigt som trycket sjunker till P_5 . Processen betraktas som *adiabatisk* och *reversibel*.
- **5-1** I sista steget av cykeln sänks trycket vid konstant volym tills vi åter är i tillstånd **1**. Detta steg motsvaras i verkligheten av att ventilen till omvärlden öppnas varvid avgaserna kan lämna förbränningskammaren.

Följande värden är givna i uppgiften:

- $P_{min} = 100$ kPa.
- $T_1 = 25^\circ\text{C} = 298.15$ K
- kompressionsförhållandet $v_{max} / v_{min} = 10$
- Det totala absorberade värmets är $q_H = 2400$ kJ/kg

Maximalt tryck och temperatur

Vi skall beräkna maximalt tryck, som uppnås första gången vid punkt **3**, och maximal temperatur. Från figuren är det inte direkt uppenbart var maximal temperatur inträffar, men då temperaturen hela tiden ökar mellan punkt **1** och **4** (adiabatisk kompression, följt av isokort värmeupptag, följt av isobart värmeupptag – att temperaturen måste öka i de två senare stegen följer av ideala gaslagen, medan det första steget analyserades i uppgift 5.34), kan vi dra slutsatsen att den maximala temperaturen måste uppnås i punkt **4**. Låt oss alltså utgå från punkt **1** och bestämma systemets tillstånd i de efterföljande punkterna en efter en fram t.o.m. **4**.

Adiabatisk reversibel kompression, **1-2**

Eftersom kompressionen är adiabatisk och reversibel vet vi sedan tidigare (första övningen) att vi kan relatera tryck och specifik volym vid punkterna **1** och **2** med hjälp av:

$$P_1 v_1 = P_2 v_2 \quad (\text{EQ 1.1})$$

Eftersom detta steg tar systemet från maximal till minimal volym, och vi vet att kompressionsförhållandet är 10, kan vi därmed beräkna trycket i punkt ② :

$$P_2 = P_1 \frac{v_{max}}{v_{min}} = 10^5 \cdot 10^{1.0035/0.7165} = 2.515 \text{ MPa} \quad (\text{EQ 1.2})$$

dar vi i sista steget satt in värden för specifika värmen för luft, hämtade ur tabell A8.

För att nu få temperaturen i punkt ② använder vi oss av ideala gaslagen, dels i punkt ② och dels i punkt ① :

$$\begin{aligned} T_2 &= \frac{MP_2}{R} v_{min} = \frac{MP_2 v_{max}}{R \cdot 10} = \frac{MP_2}{R} \frac{T_1 R}{MP_1} \\ &= \frac{2.515 \cdot 10^6 \cdot 298.15}{10 \cdot 10^5} = 749.85 \text{ K} \end{aligned} \quad (\text{EQ 1.3})$$

Absorption av $2/3q_H$ vid konstant volym, ②-③

I detta steg absorberas värme vars mängd relateras till temperaturändringen enligt

$$\dot{dq}_{2,3} = c_v (T_3 - T_2) \quad (\text{EQ 1.4})$$

då vi för en ideal gas har en konstant värmekapacitet. Den absorberade värmemängden är given i uppgiftsformuleringen och i ekvation 1.3 beräknade vi T_2 , så vi får nu enkelt temperaturen T_3 genom:

$$T_3 = \frac{\dot{dq}_{2,3}}{c_v} + T_2 = \frac{2/3 \cdot 2400 \cdot 10^3}{716.5} + 749.85 = 2982.9 \text{ K} \quad (\text{EQ 1.5})$$

Därmed kan vi beräkna det maximala trycket, som ju uppnås i punkt ③, m.h.a. ideala gaslagen

$$\begin{aligned} P_{max} = P_3 &= \frac{RT_3}{M v_3} = \frac{RT_3}{M v_{min}} = \frac{RT_3}{M} \frac{10}{T_1 R} \\ &= \frac{2982.9 \cdot 10 \cdot 10^5}{298} = 10.0 \text{ MPa} \end{aligned} \quad (\text{EQ 1.6})$$

Absorption av $1/3q_H$ vid konstant tryck, ③-④

Även här känner vi den absorberade värmemängden, varför höjningen till processens maximala temperatur T_4 lätt räknas ut enligt samma metod som nyss (observera dock att vi nu måste använda det *isokora* specifika värmets):

$$T_{max} = T_4 = \frac{\dot{dq}_{3,4}}{c_p} + T_3 = \frac{1/3 \cdot 2400 \cdot 10^3}{1003.5} + 2982.9 = 3780.1 \text{ K} \quad (\text{EQ 1.7})$$

Verkningsgraden

Verkningsgraden för en värmemaskin är definierad enligt:

$$= \frac{-w}{q_H} \quad (\text{EQ 1.8})$$

d.v.s. det är storleken på det utförda nyttiga arbetet (som ju är definierat som $-w$) genom den tillförda värmemängden. Den senare storheten känner vi från början, men arbetet känner vi ännu inte. Det lättaste sättet att ta fram det är genom att utnyttja första huvudsatsen för hela kretsprocessen, som säger:

$$e = q_H + q_L + w = 0 \quad (\text{EQ 1.9})$$

Vi får alltså det av systemet utträttade arbetet genom att beräkna nettovärmeutväxlingen i kretsprocessen. Kvarstår alltså att beräkna q_L .

Värmemängden q_L lämnas under steget ⑤ till ①. För att beräkna q_L behöver vi temperaturen i steg ⑤, vilken vi ännu inte beräknat. Däremot har vi beräknat $T_4 = T_{max}$, och vi vet sedan första räkneövningen att för en adiabatisk, reversibel process i stil med steg ④-⑤, gäller att

$$T_V^{-1} = \text{konstant} \quad (\text{EQ 1.10})$$

Alltså får vi T_5 som:

$$T_5 = \frac{T_{max} v_4^{-1}}{v_5^{-1}} = \frac{T_{max} v_4^{-1}}{v_{max}^{-1}} \quad (\text{EQ 1.11})$$

För att beräkna v_4 utnyttjar vi att trycket mellan steg ③ och ④ är konstant, varvid ideala gaslagen ger att:

$$\begin{aligned} \frac{v_3}{T_3} &= \frac{v_4}{T_{max}} \\ v_4 &= \frac{T_{max}}{T_3} v_3 = \frac{T_{max}}{T_3} v_{min} = \frac{T_{max} v_{max}}{T_3 \cdot 10} \end{aligned} \quad (\text{EQ 1.12})$$

Vi sätter in ekvation 1.12 i 1.11 och får då:

$$\begin{aligned} T_5 &= \frac{T_{max}}{v_{max}^{-1}} \frac{T_{max} v_{max}}{T_3 \cdot 10}^{-1} = \frac{T_{max}}{(10T_3)^{-1}} \\ &= \frac{3780.1^{1.0035/0.7165}}{(10 \cdot 2982.9)^{0.7165^{-1}}} = 1652.5K \end{aligned} \quad (\text{EQ 1.13})$$

Därmed kan vi beräkna q_L enligt:

$$q_L = c_v(T_1 - T_5) = 0.7165(298 - 1652.5) = -970.5 \frac{J}{kg} \quad (\text{EQ 1.14})$$

Det av systemet utträttade arbetet blir därmed:

$$-w = q_H + q_L = 2400 - 970.5 = 1429.5 \frac{J}{kg} \quad (\text{EQ 1.15})$$

och verkningsgraden beräknas nu till:

$$= \frac{-w}{q_H} = \frac{1429.5}{2400} = 0.596 \quad (\text{EQ 1.16})$$

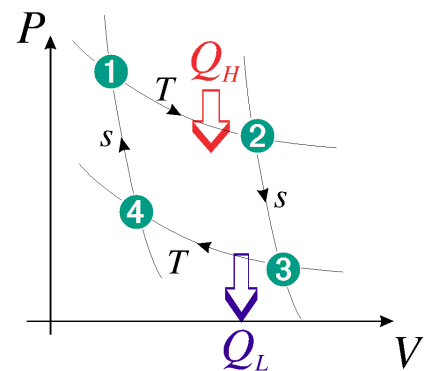
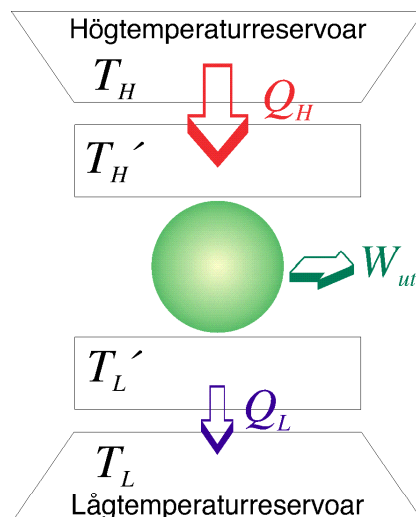
Vi ombuds slutligen att jämföra resultatet med verkningsgraden för en "vanlig" Otto-cykel. Denna anges på sidan 123 i Mandl vara:

$$\eta_{\text{otto}} = 1 - \frac{v_{\text{max}}}{v_{\text{min}}}^{1-\gamma} = 1 - 10^{1-\frac{1.0035}{0.7165}} = 0.602 \quad (\text{EQ 1.17})$$

Vår modifierade Otto-cykel visar sig alltså ha något lägre verkningsgrad än standardvarianten, och beskriver därmed säkerligen verkligheten något bättre.

2. (5.24 i tilläggskompendiet) Vad är ^{a)} den maximala verkningsgraden för en Carnotmaskin beskriven av nedanstående figur ? ^{b)} Vilka värden på T_H' och T_L' motsvarar maximal verkningsgrad, och ^{c)} vad blir den maximala verkningsgraden uttryckt i termer av T_H och T_L ?

Carnotmaskinen kan beskrivas med följande flödesschema:



I den högra delen är processen beskriven i ett Pv -diagram. Man brukar märka ut varje delprocess med den tillståndsvariabel som är konstant, och du ser alltså att vi har två isotermer och två isentroper. De två senare är också adiabater, d.v.s. inget värmeupptag sker här. *Hade vi därför lika gärna kunnat skriva q bredvid dessa kurvor?*

I steg ①-② sker en isotermisk expansion under vilken en viss mängd värme absorberas från högtemperaturreservoaren. Värmemängden anges bero av temperaturskillnaden mellan reservoarens temperatur T_H och maskinens övre arbetstemperatur T_H' enligt:

$$Q_H = (T_H - T_H') \quad (\text{EQ 2.1})$$

All värme kan som bekant inte omvandlas i arbete, utan en viss mängd spillvärme, angiven som:

$$Q_L = (T_L - T_L') \quad (\text{EQ 2.2})$$

avges under varje cykel till lågttemperaturreservoaren. Detta sker i den isoterma kompressionen ③-④.

A. Maximala uteffekten

Konstanten τ betecknar tiden som den isoterma expansionen respektive kompressionen tar (de antas ta lika lång tid), och tiden för en hel cykel anges vara $t = \tau + \tau$, där τ är en konstant specifik för maskinen. Vi skall beräkna effekten för maskinen och skriver därför:

$$P = \frac{W_{ut}}{t} \quad (\text{EQ 2.3})$$

där jag nu definierar det av maskinen uträttade arbetet som *positivt* (detta är visserligen mot konventionen, men när man betraktar motorer blir det väldigt underligt att hela tiden tala om motors arbete som negativt).

Första huvudsatsen säger oss att, då ändringen i inre energi i en cykel alltid måste vara noll:

$$W_{ut}^{max} = Q_H - Q_L = (T_H - T_H' - T_L' + T_L) \quad (\text{EQ 2.4})$$

och följaktligen blir maximala effekten

$$P_{max} = -(T_H + T_L - T_H' - T_L') \quad (\text{EQ 2.5})$$

I parentesen i ekvation 2.5 är de två första termerna konstanter och de två sista variabler, som dock är beroende av varandra. Vi har nämligen följande uttryck för Carnotmaskinens maximala verkningsgrad (se Mandl, ekv. M5.7):

$$Carnot = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (\text{EQ 2.6})$$

Samtidigt kan vi skriva:

$$Carnot = \frac{W_{ut}^{max}}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} \quad (\text{EQ 2.7})$$

och om vi kombinerar 2.6 och 2.7, och därefter använder 2.1 och 2.2, får vi:

$$\begin{aligned} \frac{T_L}{T_H} = \frac{Q_L}{Q_H} &= \frac{T_H - T_L}{T_H - T_L} & T_L (T_H - T_H) &= T_H (T_L - T_L) \\ T_L &= \frac{-T_H T_L}{T_H - T_H - T_H} = \frac{T_H T_L}{2T_H - T_H} \end{aligned} \quad (\text{EQ 2.8})$$

Nu kan vi skriva ekvation 2.5 som en funktion av en enda variabel, derivera den, och sätta derivatan till noll, för att finna maxvärdet:

$$\begin{aligned} P_{max} &= - \left[T_H + T_L - T_H \left(1 + \frac{T_L}{2T_H - T_H} \right) \right] \\ \frac{dP_{max}}{dT_H} &= - \left[-1 + \frac{T_L}{2T_H - T_H} + T_H \frac{T_L \cdot 2}{(2T_H - T_H)^2} \right] \\ &= - \left[\frac{2T_H T_L}{(2T_H - T_H)^2} - 1 - \frac{T_L}{2T_H - T_H} \right] = 0 \end{aligned} \quad (\text{EQ 2.9})$$

Genom att lösa andragsradsekvationen som definieras av att den sista parentesen skall bli noll, får vi:

$$T_H = \frac{T_H \pm \sqrt{T_L T_H}}{2} \quad (\text{EQ 2.10})$$

Vi söker det största värdet på T_H' som är lägre än T_H , och detta får vi genom att välja 'plus'-lösningen. Därmed får vi den maximala uteffekten till

$$\begin{aligned} P_{max} &= - \left[T_H + T_L - \frac{T_H + \sqrt{T_L T_H}}{2} \left(1 + \frac{T_L}{2 \frac{T_H + \sqrt{T_L T_H}}{2} - T_H} \right) \right] && \text{(EQ 2.11)} \\ &= - \left[T_H + T_L - \frac{T_H + \sqrt{T_L T_H}}{2} \left(1 + \frac{T_L}{\sqrt{T_L T_H}} \right) \right] \\ &= - \left[T_H + T_L - \frac{T_H + \sqrt{T_L T_H}}{2} - \frac{\sqrt{T_L T_H}}{2} - \frac{T_L}{2} \right] \\ &= - \left[T_H + T_L - \frac{T_H}{2} - \sqrt{T_L T_H} - \frac{T_L}{2} \right] = - \left[\frac{T_H}{2} + \frac{T_L}{2} - \sqrt{T_L T_H} \right] \\ &= \frac{1}{2} (\sqrt{T_H} - \sqrt{T_L})^2 \end{aligned}$$

v.s.v.

B. Maskinens arbetstemperaturer vid maximal verkningsgrad

Dessa har vi redan beräknat på vägen till förra uppgiften. Den höga arbetstemperaturen beräknade vi i ekvation 2.10 ('plus'-lösningen), och den låga får vi genom att kombinera 2.10 och 2.8:

$$\begin{aligned} T_L &= \frac{T_H T_L}{2T_H - T_H} = \frac{\frac{T_H + \sqrt{T_L T_H}}{2} T_L}{2 \frac{T_H + \sqrt{T_L T_H}}{2} - T_H} && \text{(EQ 2.12)} \\ &= \frac{T_H T_L}{2\sqrt{T_L T_H}} + \frac{T_L}{2} = \frac{T_L + \sqrt{T_L T_H}}{2} \end{aligned}$$

C. Verkningsgraden uttryckt i värmereservoarens temperaturer

Vi använder ekvation 2.6 med de uttryck för arbetstemperaturerna som vi tog fram i a) och b):

$$\begin{aligned} \eta_{Carnot} &= 1 - \frac{\frac{T_L + \sqrt{T_L T_H}}{2}}{\frac{T_H + \sqrt{T_L T_H}}{2}} = 1 - \frac{T_L + \sqrt{T_L T_H}}{T_H + \sqrt{T_L T_H}} & \text{(EQ 2.13)} \\ &= 1 - \frac{\sqrt{T_L}(\sqrt{T_L} + \sqrt{T_H})}{\sqrt{T_H}(\sqrt{T_H} + \sqrt{T_L})} = 1 - \sqrt{\frac{T_L}{T_H}} < 1 - \frac{T_L}{T_H} \end{aligned}$$

dar den sista olikheten följer av att $T_L < T_H$. Som väntat får vi alltså en lägre verkningsgrad än för den ideala Carnotmaskinen.

3. (5.25 i tilläggskompendiet) Bestäm kylfaktorn och kapaciteten för en ideal kylningscykel som arbetar med Freon-12 som kylmedium enligt nedanstående diagram !
-

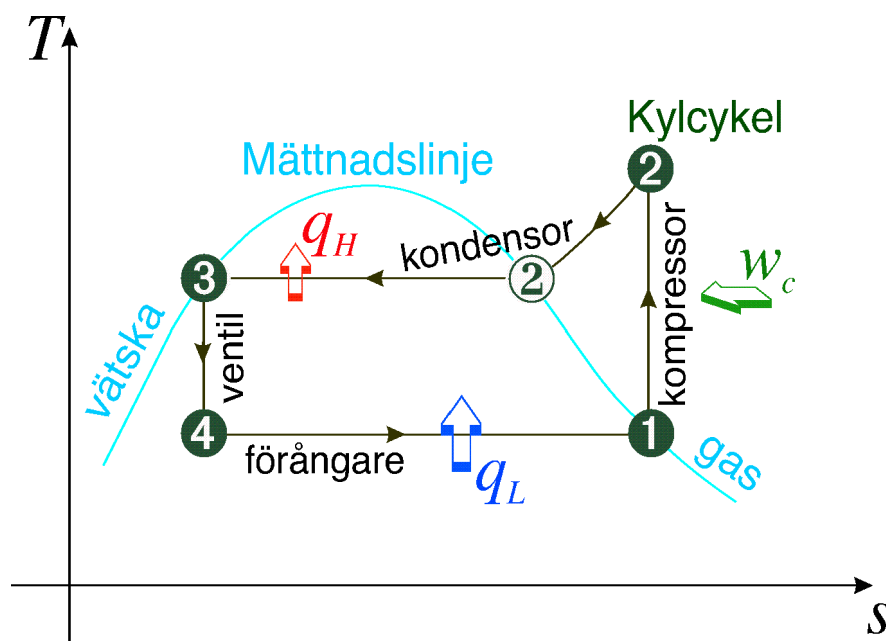
För att studera kylningscykeln måste vi vara väl bekanta med några begrepp som beskriver en fluids exakta tillstånd.

- *Omättad vätska* har vi om trycket är för högt eller temperaturen är för låg för att förångning skall kunna ske. Även om vi sänker trycket en aning eller höjer temperaturen en aning kommer fluiden fortfarande vara fullständigt i vätskefas. Ett exempel på en omättad vätska är vatten vid atmosfärstryck och 20°C.
- *Mättad vätska* är tillståndet på gränsen till förångning, d.v.s. relativt det omättade tillståndet har vi antingen höjt temperaturen till förångningstemperaturen för det aktuella trycket, eller sänkt trycket så mycket att vätskan förångas vid den aktuella temperaturen. Eftersom förångningen kan ske när vätskan är mättad kan vårt system mycket väl vara en kombination av vätska och ånga, d.v.s. när fluiden är mättad har vi normalt en *koexistens*¹ av vätske- och gasfaserna. I så fall har vi samtidigt...
- *Mättad ånga* är ånga som existerar vid temperatur och tryck som tillåter fasövergången till vätska. Som nämndes ovan så utmärks denna kombination av tryck och temperatur av att mättad ånga normalt existerar i kombination med mättad vätska. Så länge det finns någon del av varje fas kommer temperaturen vara oförändrad: all värmeutväxling med omgivningen kommer resultera i en förskjutning i förhållandet vätska / gas. För varje mättnadstryck finns det alltså en välbestämd mättnadstemperatur. (Mättnadstryck=förångningstryck=kondenseringstryck, och motsvarande för temperatur.)

1. Faskoexistens är en karakteristisk egenskap för *första ordningens fasövergångar*, d.v.s. övergångar mellan två faser som är distinkt skiljda från varandra även vid fasövergångstemperaturen. Övergången vätska-gas är alltså ett exempel på en sådan; en homogen mängd fluid är antingen gasformig eller vätskeformig, den kan aldrig vara bägge två samtidigt. En *andra ordningens fasövergång*, karakteriserad av att bägge faser är identiska vid övergångstemperaturen, kan däremot aldrig uppvisa faskoexistens. Ett exempel på en andra ordningens fasövergång är övergången para- till ferromagnetism som vi tidigare studerat.

- *Överhettad ånga* får vi om vi fortsätter värma mediet, eller sänka trycket, efter att all vätska förångats¹. Detta tillstånd är alltså ångans motsvarighet till det omättade vattnet, och vi kan alltså lika gärna kalla det omättad ånga.

Den kylningscykel vi studerar ser ut på följande sätt:



- **1-2** Mättad ånga som kommer från förångaren komprimeras *reversibelt* och *adiabatic* till överhettad (d.v.s. ej längre i jämvikt med vätska) ånga. **Temperaturen stiger** kraftigt under detta steg och **entropin är konstant**.
- **2-3** I nästa steg leds den överhettade ångan in i kondensorn där ångan **avger** så mycket **värme** till omgivningen att den **kondenseras till vätska**. Detta steg sker vid **konstant tryck**. Eftersom ångan till en början är överhettad, d.v.s. ingen del kan kondenseras, innebär värmebortledningen *först* (steg 2 till 2) att *ångans temperatur sänks utan att någon fasomvandling sker*. När temperaturen kommit ned till mättnadstemperaturen för det aktuella trycket *påbörjas kondensationen*, och därefter är *temperaturen konstant* ända tills all ånga kondenserats till vätska (punkt 3).
- **3-4** Från kondensorn kommer nu *enbart vätska* som dock är på gränsen mellan omättad och mättad, d.v.s. det krävs endast en liten sänkning av tryck eller höjning av temperatur för att påbörja förångningen. Denna vätska pressas genom en **expansionsventil** varvid **trycket sänks irreversibelt** och **adiabatic**. Vätskan **förångas**

1. Observera att det här finns en risk för förvirring med tanke på vår tidigare definition av 'överhettad'. I uppgift 4.5 studerade vi *överhettat vatten*, d.v.s. vatten som fortfarande är vätskeformigt trots att temperaturen är högre än förångningstemperaturen för det aktuella trycket. Detta är alltså en helt annan form av 'överhettning'. Denna sorts överhettning kan dock aldrig inträffa för ånga, eftersom det inte inträffar någon mer fasövergång då vi värmer ånga.

då delvis p.g.a. trycksänkningen samtidigt som dock **temperaturen sänks** vilket gör att mediet som når nästa steg är en *blandning av mättad ånga och vätska*.

- **4-1** I sista steget **förångas** den del av mediet som når förångaren i vätskefas. För denna process **tas värme från kylrummet**, så det är alltså *här som själva kylningen sker*.

Nu när vi har processen klar för oss kan vi börja attackera uppgiften. Frågan är vad processens kylfaktor och kapacitet är. Dessa två storheter är definierade enligt:

$$\text{Kylfaktor: } = \frac{q_L}{w_c} \quad (\text{EQ 3.1})$$

$$\text{Kapaciteten: } K = q_L \cdot r \quad (\text{EQ 3.2})$$

där q_L är den mängd värme som kylmaskinen absorberar ur kylrummet, w_c är det arbete som kompressorn matar in i systemet, och r är cirkulationshastigheten (*rate*) för kylmediet, angivet i kg/s. Den senare storheten är given i uppgiften, men de två andra måste vi beräkna. För att göra detta är det lämpligt att studera ett steg i cykeln i taget, och vi börjar med kompressorn.

Kylmediets tillstånd efter kompressorn, **1-2**

Att börja med kompressorn är lämpligt eftersom tillståndet före kompressorn är välbestämt. Vi vet nämligen att mediet då är 100% mättad ånga och att temperaturen är -20°C . Därmed kan vi slå upp de tillståndsvariabler vi söker för detta cykelsteg i tabell A3.1.

Processen **1-2**, d.v.s. mediets passage förbi kompressorn, är en reversibel, adiabatisk kompression. Att processen är adiabatisk betyder att ingen värmeutväxling sker med omgivningen, och att den är reversibel innebär att vi kan försumma alla förluster. Därmed kan vi dra slutsatsen att allt arbete från kompressorn omvandlas i en förändring av systemets entalpi (vi använder första huvudsatsen på den form som anges på sida 16 i sammanfattningskompendiet):

$$w_c = h_2 - h_1 \quad (\text{EQ 3.3})$$

Att kompressionen sker adiabatiskt innebär också att entropin är oförändrad, d.v.s.

$$s_2 = s_1 \quad (\text{EQ 3.4})$$

Ekvation 3.3 visar att vi behöver finna entalpin i steg **2** för att beräkna vår kylfaktor, ty entalpin i steg **1**, h_1 , får vi direkt ur tabell A3.1:

$$h_1 = h(\text{mättad ånga, } T = -20^\circ\text{C}) = 178.61 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad (\text{EQ 3.5})$$

Entalpin h_2 är inte fullt så lätt att finna. Ekvation 3.4 säger oss dock att entropin i steg **2** är densamma som i steg **1**, och den hittar vi också i tabellen:

$$s_1 = s(\text{mättad ånga, } T = -20^\circ\text{C}) = 0.7082 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} \quad (\text{EQ 3.6})$$

Utöver entropin känner vi faktiskt också trycket i punkt 2, ty vi vet att trycket är konstant under hela 2-3-steget, och eftersom ångan kondenseras under detta steg, och vi vet att temperaturen i kondensorn är 40°C , kan vi ta fram trycket (som är lika med mättnadstrycket för denna temperatur) i tabell A3.1:

$$P_2 = P_3 = P_{\text{mättnad}}(40^\circ\text{C}) = 0.9607 \text{ MPa} \quad (\text{EQ 3.7})$$

Eftersom vi vet att tillståndet i steg 2 är överhettad vätska kan vi använda tabellerna för detta tillstånd, och då ser vi att för ett visst tryck och en viss entropi är temperaturen väl-definierad. Om vi på detta sätt finner temperaturen kan vi sedan läsa av entalpin i samma tabeller. Problemet vi står inför är att varken trycket 0.9607 MPa eller entropin 0.7082 kJ/kgK finns tabellerade, så vi tvingas interpolera de tabellerade värdena. Detta är tråkigt...

Linjär interpolering av tabellerade värden för att finna T_2

Taktiken är att anta att entropin inom ett litet intervall kan skrivas som

$$s = kT + m \quad (\text{EQ 3.8})$$

där konstanterna k och m beror av trycket. För att finna konstanterna för $P = 0.9 \text{ MPa}$ studerar vi raderna svarande mot 40°C och 50°C (de är de temperaturer som ligger närmast vårt entropivärde) i denna tabell, och får:

$$\begin{aligned} s_{40, 0.9} &= 0.6982 = (k_{0.9} \cdot 313.15 + m_{0.9}) \\ s_{50, 0.9} &= 0.7131 = (k_{0.9} \cdot 323.15 + m_{0.9}) \\ k_{0.9} &= 0.00149 \quad ; \quad m_{0.9} = 0.2316 \end{aligned} \quad (\text{EQ 3.9})$$

På samma sätt för $P = 1 \text{ MPa}$ -tabellen får vi:

$$k_{1.0} = 0.00233 \quad ; \quad m_{1.0} = -0.0508 \quad (\text{EQ 3.10})$$

Nu kan vi relatera temperatur och entropi vid trycken 0.9 MPa och 1.0 MPa , men detta hjälper oss inte så mycket eftersom trycket vi intresserar oss för är lika med $P_2 = 0.9607 \text{ MPa}$. Alltså gör vi en linjär interpolering av våra interpolerade värden enligt:

$$\begin{aligned} k &= a \cdot P + b \\ m &= c \cdot P + d \end{aligned} \quad (\text{EQ 3.11})$$

där a , b , c och d är konstanter som relaterar konstanterna i ekvation 3.8 till trycket. För att finna värdena på dessa konstanter använder vi samma metod som nyss, d.v.s. vi jämför värdena vi fick för k och m vid de olika trycken:

$$\begin{aligned} k_{0.9} &= 0.00149 = a \cdot 0.9 + b \\ k_{1.0} &= 0.00233 = a \cdot 1.0 + b \\ a &= 0.0084 \quad ; \quad b = -0.00607 \end{aligned} \quad (\text{EQ 3.12})$$

Samma metod applicerat på $m_{0,9}$ och $m_{1,0}$ ger oss:

$$c = -2.824 \quad ; \quad d = 2.7732 \quad (\text{EQ 3.13})$$

Nu kan vi till slut skriva entropin som funktion av både tryck och temperatur enligt:

$$\begin{aligned} s &= (a P + b)T + (c P + d) \\ &= (0.0084P - 0.00607)T + (2.7732 - 2.824P) \end{aligned} \quad (\text{EQ 3.14})$$

Eftersom vi har entropin och trycket i steg 2 kan vi lösa ut temperaturen ur ekvation 3.14:

$$T_2 = \frac{0.7082 + 2.824 \cdot 0.9607 - 2.7732}{0.0084 \cdot 0.9607 - 0.00607} = 324.0\text{K} = 50.85^\circ\text{C} \quad (\text{EQ 3.15})$$

Nu har vi allt vi behöver för att interpolera oss fram till entalpin i 2, och det är bara att applicera samma metod igen (man kan naturligtvis göra denna interpolering något enklare med t.ex. ett kurvanpassningsprogram, men resultatet blir inte fullt så noggrant).

$$\begin{aligned} h_{40,0.9} &= 204.170 = (k_{0.9} \cdot 313.15 + m_{0.9}) \\ h_{50,0.9} &= 211.765 = (k_{0.9} \cdot 323.15 + m_{0.9}) \\ k_{0.9} &= 0.7595 \quad ; \quad m_{0.9} = -33.67 \end{aligned} \quad (\text{EQ 3.16})$$

$$\begin{aligned} h_{50,1.0} &= 210.162 = (k_{1.0} \cdot 323.15 + m_{1.0}) \\ h_{60,1.0} &= 217.81 = (k_{1.0} \cdot 333.15 + m_{1.0}) \\ k_{1.0} &= 0.7648 \quad ; \quad m_{1.0} = -36.98 \end{aligned} \quad (\text{EQ 3.17})$$

Vi introducerar nu konstanterna a' till d' för att införa beroendet av trycket i uttrycket för entalpin.

$$\begin{aligned} k_{0.9} &= 0.7595 = a' \cdot 0.9 + b \\ k_{1.0} &= 0.7648 = a' \cdot 1.0 + b \\ a' &= 0.053 \quad ; \quad b = 0.7118 \end{aligned} \quad (\text{EQ 3.18})$$

$$\begin{aligned} m_{0.9} &= -33.67 = c' \cdot 0.9 + d \\ m_{1.0} &= -36.98 = c' \cdot 1.0 + d \\ c' &= -33.1 \quad ; \quad d = -3.88 \end{aligned} \quad (\text{EQ 3.19})$$

Slutligen får vi alltså ett uttryck för den entalpi som vi söker i termer av temperatur och tryck:

$$\begin{aligned} h_2 &= (a - P + b)T + (c - P + d) \Big|_{\substack{P = 0.9607 \text{ MPa} \\ (T = 50.85^\circ\text{C})}} & \text{(EQ 3.20)} \\ &= (0.053 - 0.9607 + 0.7118) \cdot 324 - 33.1 - 0.9607 - 3.88 \\ &= 211.44 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \end{aligned}$$

Beräkning av kompressorns arbete

Efter detta hästjobb kan vi äntligen beräkna kompressorns arbete m.h.a. ekvation 3.3.

$$w_c = h_2 - h_1 = 211.44 - 178.61 = 32.83 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad \text{(EQ 3.21)}$$

För att beräkna kylfaktorn behöver vi dock också den ur kylrummet absorberade värmemängden, och för detta ändamål behöver vi gå vidare i kylningscykeln. I kondensorsteget känner vi redan till alla tillstånd (kondensortemperaturen är given i uppgiften, och eftersom all fluid kondenseras till vätska kunde vi läsa av trycket i tabellerna; se ovan), så nästa steg blir expansionsventilen.

Tillståndsförändringen under expansion genom ventilen, ③-④

Expansionen genom ventilen kan betraktas som adiabatisk, och därmed kan vi direkt utnyttja resultat från tidigare. Detta fall motsvarar nämligen precis Joule-Thomson-expansionen, och vi vet då att entalpin är oförändrad av processen, d.v.s.

$$h_4 = h_3 = h(\text{mättad vätska, } T=40^\circ\text{C}) = 74.527 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad \text{(EQ 3.22)}$$

Värmeupptaget vid förångningen

Äntligen är vi framme vid steget då kylmediet tar upp värme från kylrummet. Eftersom detta steg utförs utan yttre arbete ger första huvudsatsen (åter igen på formen från sida 16 i sammanfattningen) att:

$$q_L = h_1 - h_4 = 178.61 - 74.527 = 104.08 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad \text{(EQ 3.23)}$$

Kylfaktorn och kapaciteten

Därmed har vi alla uppgifter vi behöver, och vi kan ta fram kylfaktorn m.h.a. ekvation 3.1:

$$= \frac{q_L}{w_c} = \frac{104.08}{32.83} = 3.17 \quad \text{(EQ 3.24)}$$

Kapaciteten ges av ekvation 3.2:

$$K = q_L r = 104.08 \cdot 0.03 = 3.12 \text{ kW} \quad (\text{EQ 3.25})$$

Räkneövning åtta i termodynamik, hösten 2000

Entropiberäkningar och fasövergångar

Jan Lagerwall

Om du upptäcker tryckfel eller har frågor om eller kommentarer till resonemangen, så är jag mycket tacksam om du meddelar mig på e-post: jpf@fy.chalmers.se

Dagens övning kommer att bli lite speciell. Här nedan följer lösningarna till två "vanliga" räknetal som jag ämnar gå igenom, men en stor del av övningen måste göras "live". Be there or be \square .

1. (4.16 i kompendiet) Studera ett system av N magnetiska järnatomer med spinn S . Vid höga temperaturer har vi slumpmässig orientering på spinnen, d.v.s. $p = \frac{1}{2S+1}$ för alla tillstånd (*paramagnetism*).

Vid låga temperaturer inträder dock en fasövergång och systemet blir ferromagnetiskt, d.v.s. orienteringen för spinnen blir mer och mer homogen då temperaturen sjunker. En grov approximation av systemets värmekapacitet lyder:

$$C_{spinn}^{\text{Fe}}(T) = \begin{cases} C_1 \left(2\frac{T}{T_1} - 1 \right) & \text{för } \frac{T_1}{2} < T < T_1 \\ 0 & \text{annars} \end{cases}$$

d.v.s. vid T_1 (Curie-temperaturen) sker fasövergången mellan det paramagnetiska och det ferromagnetiska tillståndet.

Även om man ersätter 30% av järnatomerna med icke-magnetiska zinkatomer blir blandningen ferromagnetisk, men fasövergången inträder vid lägre temperatur T_2 . Värmekapaciteten för blandningen blir också annorlunda:

$$C_{spinn}^{\text{Fe+Zn}}(T) = \begin{cases} C_2 \frac{T}{T_1} & \text{f\"or } 0 < T < T_2 \\ 0 & \text{annars} \end{cases}$$

Utifrån entropiresonemang, hur förhåller sig de olika maximala värmekapaciteterna, C_1 och C_2 , till varandra? Ta fram ett explicit uttryck för förhållandet C_1/C_2 !

Det övre fallet liknar det vi beräknade i uppgift 4.15. I båda uppgifter har vi identiska uttryck för värmekapaciteten, och vi kan följaktligen direkt plocka uttrycket för entropin härlett ur värmekapaciteten från denna uppgift:

$$S_C^{\text{spinn}} = C_1(1 - \ln 2) \quad (\text{EQ 1.1})$$

Skillnaden mellan uppgifterna ligger i att materialet här har spinn S , vilket inte nödvändigtvis är lika med $1/2$. Alltså måste vi för den statistiska beskrivningen av entropin finna ett nytt uttryck för den maximala degenerationsgraden för systemet. Vi söker ju maximal entropi och använder oss av Boltzmanns definition:

$$S = k \ln \quad (\text{EQ 1.2})$$

där \quad är degenerationsgraden. Maximal entropi svarar mot maximal oordning vilket i vårt fall måste innebära att alla möjliga spinntillstånd är lika sannolika. Därmed kan vi dra slutsatsen att vi har $N/(2S + 1)$ atomer i varje spinntillstånd.

När vi skall beräkna degenerationsgraden kan vi tänka oss att vi först väljer ut $x = N/(2S + 1)$ st atomer som skall vara i tillstånd 1, därefter ytterligare x stycken som skall vara i tillstånd 2, o.s.v. Vid varje delval är antalet möjligheter

$$\frac{N_{kvar}!}{(N_{kvar} - x)!} \quad (\text{EQ 1.3})$$

där N_{kvar} är antalet atomer som vi ännu inte bestämt tillståndet för. Dessutom har vi vid varje val $x!$ tänkbara permutationer som alla leder till samma mikrotillstånd, och dessa måste vi kompensera för. Alltså får vi:

$$\begin{aligned} max &= \frac{N!}{(N-x)!x!} \frac{(N-x)!}{(N-x-x)!x!} \frac{(N-x-x)!}{(N-x-x-x)!x!} \dots \quad (\text{EQ 1.4}) \\ &= \frac{N!}{\left[N - (2S+1) \frac{N}{(2S+1)} \right]! \left[\frac{N}{(2S+1)} \right]!^{2S+1}} = \frac{N!}{\left[\frac{N}{(2S+1)} \right]!^{2S+1}} \end{aligned}$$

där jag i sista raden satt in värdet på x och utnyttjat att vi har just $2S+1$ olika tillstånd. För att evaluera ekvation 1.2 använder vi i vanlig ordning Stirlings formel:

$$\begin{aligned} S &= k \ln_{max} = k \ln \frac{N!}{\left[\frac{N}{(2S+1)} \right]^{2S+1}} && \text{(EQ 1.5)} \\ &= k \left[N \ln N - N - (2S+1) \left[\frac{N}{(2S+1)} \ln \frac{N}{(2S+1)} - \frac{N}{(2S+1)} \right] \right] \\ &= k \left[N \ln N - N - N \ln \frac{N}{(2S+1)} + N \right] = k \{ N \ln N - N \ln N + N \ln(2S+1) \} \\ &= kN \ln(2S+1) \end{aligned}$$

Nu kan vi sätta ekvationer 1.1 och 1.5 lika, och får då för spinnets maximala bidrag till värmekapaciteten:

$$kN \ln(2S+1) = C_1^{max} (1 - \ln 2) \quad \text{(EQ 1.6)}$$

eller,

$$C_1^{max} = kN \frac{\ln(2S+1)}{1 - \ln 2} \quad \text{(EQ 1.7)}$$

För det blandade systemet gäller ekvation 1.5 fortfarande (dock med ett lägre värde på N), men vi behöver ett nytt uttryck för värmekapacitetens bidrag till entropin. Den tredje huvudsatsen säger att entropin vid absoluta nollpunkten är noll, så entropin vid en viss temperatur T_x kan vi få genom att integrera:

$$S(T_x) = \int_0^{T_x} dS \quad \text{(EQ 1.8)}$$

Låt oss i vanlig ordning studera en *reversibel* uppvärmning från $T = 0$ till $T = T_x > T_2$. Då gäller ju

$$dS = \frac{dQ_{spinn}}{T} = \frac{C_{spinn}^{Fe+Zn} dT}{T} \quad \text{(EQ 1.9)}$$

och vi kan beräkna entropin vid temperaturen T_x enligt:

$$S(T_x) = \int_0^{T_x} \frac{C_{spinn}^{Fe+Zn} dT}{T} = \int_0^{T_2} C_2 \frac{T dT}{T_1 T} = \frac{C_2}{T_1} \int_0^{T_2} \frac{T dT}{T} = \frac{C_2}{T_1} T_2 \quad \text{(EQ 1.10)}$$

Detta likställer vi med resultatet från den statistiska beräkningen, ekvation 1.5, och får:

$$k \cdot 0.7N \ln(2S + 1) = \frac{C_2^{max}}{T_1} T_2$$

där jag tagit hänsyn till att endast 70% av materialet är magnetiskt, vilket innebär att vi måste ersätta N i ekvation 1.5 med $N' = 0.7N$. Maximala värdet på C_2 blir alltså:

$$C_2^{max} = 0.7 \frac{T_1}{T_2} k N \ln(2S + 1) \quad (\text{EQ 1.11})$$

Förhållandet mellan maximala C_1 och C_2 blir därmed:

$$\frac{C_2^{max}}{C_1^{max}} = \frac{0.7 \frac{T_1}{T_2} k N \ln(2S + 1)}{kN \frac{\ln(2S + 1)}{1 - \ln 2}} = \frac{0.7T_1}{T_2} (1 - \ln 2) \quad (\text{EQ 1.12})$$

Detta, liksom flera andra delsvår, stämmer inte med vad som står i facit. Så vitt jag förstår är det tryckfel i facit (åtminstone ger svaret för "Fall 1" fel resultat om man sätter $S = 1/2$, och de C_1 och C_2 som ges under "Fall 1" och "Fall 2" producerar inte det förhållande som anges på första raden!).

2. Uppgift 4.2 i Reif (*Fundamentals of statistical and thermal physics*)

En kopparbehållare med massan $m_b = 750\text{g}$ innehåller 200g vatten vid 20°C . Systemet behållare + vatten är i jämvikt när en person slänger i 30g is vid 0°C i burken och stänger den med ett värmeisolerande lock. a) Vad kommer vattnets temperatur vara när all is smält och systemet åter är i jämvikt? b) Vad är den totala entropiändringen som processen gett upphov till? c) Hur mycket arbete skulle vi behöva tillföra systemet för att åter få upp temperaturen till 20°C ?

A. Vattentemperaturen vid jämvikt

Den värme som krävs för att smälta isen måste tas från det vätskeformiga vattnet. Från den stund isen slängdes ned i vattnet tills jämvikt återuppnåtts, har vi alltså haft ett värmefflöde från "omgivningen" till isen, som utgörs av det vätskeformiga vattnet och kopparbehållaren. Smältvärmets storlek är:

$$Q_{\text{smältning}} = m_{\text{is}} h_{\text{smältning}} = 0.03 \cdot 333 \cdot 10^3 \text{J} \quad (\text{EQ 2.1})$$

Här har jag satt in att specifika smältentalpin för is är $333 \cdot 10^3 \text{J/kg}$. När väl isen är smält är det inte säkert att jämvikt ställt in sig, utan troligen så ökar temperaturen på det nysmälta vattnet dessutom en bit ovanför noll grader. Omgivningen, å andra sidan, kom-

mer uppleva en temperatursänkning eftersom all värme som går åt till processen tas ur omgivningen. För varje komponent x i systemet gäller att

$$Q_x = c_P^x m_x T_x \quad (\text{EQ 2.2})$$

Ställer vi upp vår energibalans för hela systemet (vi antar att vi inte har några förluster) så får vi:

$$Q_{\text{smältning}} + Q_{\text{smält is}} + Q_{\text{vatten}} + Q_{\text{behållare}} = 0 \quad (\text{EQ 2.3})$$

$$Q_{\text{smältning}} + c_P^{\text{vatten}} m_{\text{smält is}} (T_{jmv} - 273) + c_P^{\text{vatten}} m_{\text{vatten}} (T_{jmv} - 293) + c_P^{\text{koppar}} m_{\text{behållare}} (T_{jmv} - 293) = 0$$

där T_{jmv} är temperaturen då jämvikt återinträtt. Vi slår upp de värden vi behöver i ett tabellverk, och får då:

$$30 \cdot 333 + 4.18 \cdot 30 (T_{jmv} - 273) + 4.18 \cdot 200 (T_{jmv} - 293) + 0.418 \cdot 750 (T_{jmv} - 293) = 0 \quad (\text{EQ 2.4})$$

där alla massor är skrivna i gram, och värmekapaciteterna i J/g, för att minimera antalet tiopotenser. Vi kan nu lösa ut jämviktstemperaturen, och får

$$T_{jmv} = 283\text{K} = 10^\circ\text{C} \quad (\text{EQ 2.5})$$

B. Den totala entropiändringen

Det finns två sorters processer inblandade i det experiment vi studerar. Dels har vi temperaturändringar av materia som inte genomgår en fasövergång, och där får vi entropiändringen för komponent x enligt:

$$S_x = m_x c_P^x \int_{T_0^x}^{T_{jmv}} \frac{dT}{T} = c_P^x m_x \ln \frac{T_{jmv}}{T_0^x} \quad (\text{EQ 2.6})$$

Dessutom har vi en komponent som byter fas, och detta ger ett entropibidrag:

$$S_{\text{fasövergång}} = \frac{Q_{\text{smältning}}}{T_{\text{smältning}}} = \frac{30 \cdot 333\text{J}}{273\text{K}} \quad (\text{EQ 2.7})$$

Summerar vi alla bidrag får vi:

$$S_{\text{tot}} = \frac{30 \cdot 333\text{J}}{273\text{K}} + 4.18 \cdot 30 \ln \frac{283}{273} + 4.18 \cdot 200 \ln \frac{283}{293} + 0.418 \cdot 750 \ln \frac{283}{293} = 1.6 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (\text{EQ 2.8})$$

där termerna är listade i samma ordning som i ekvation 2.3.

C. Arbetet för att på nytt höja temperaturen till 20°C

Eftersom vi nu inte har några fasövergångar eller dylikt att ta hänsyn till, ger ett enkelt energibalansresonemang att:

$$\begin{aligned} W_{\text{värmning}} &= Q_{\text{till vatten}} + Q_{\text{till behållare}} && \text{(EQ 2.9)} \\ W_{\text{värmning}} &= m_{\text{vatten}} c_p^{\text{vatten}} T + m_{\text{behållare}} c_p^{\text{behållare}} T \\ &= 230 \cdot 4.18 \cdot 10 + 750 \cdot 0.418 \cdot 10 = 12.75 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Räkneövning nio i termodynamik, hösten 2000

Gittervibrationer - Debyes och Einsteins teorier

Jan Lagerwall

Om du upptäcker tryckfel eller har frågor om eller kommentarer till resonemangen, så är jag mycket tacksam om du meddelar mig på e-post: jpf@fy.chalmers.se

- (6.7 i tilläggskompendiet) Antag följande mycket enkla modell för gittervibrationerna i grafit. Alla koltomer betraktas som enkla harmoniska oscillatorer med svängningskomponenter i alla tre dimensioner. Egenfrekvensen för svängningar *parallellt med grafitkikten* antas vara $\gg 300 \frac{k}{\hbar}$, och motsvarande frekvens för svängningar *tvärs grafitkikten* är $\ll 300 \frac{k}{\hbar}$. Vad blir den molära värmekapaciteten vid konstant volym för grafit vid 300K, om vi utgår från denna modell ?

Det första vi bör fråga oss är vilken modell vi skall använda oss av. De två vi känner till (förutom Petit-Dulong som knappast är intressant i detta sammanhang) är Debyes och Einsteins modeller. Eftersom vår modell bygger på $3N$ harmoniska oscillatorer som alla svänger med en väldefinierad egenfrekvens är det Einsteins modell vi skall nyttja. Följaktligen utgår vi från hans uttryck för fasta kroppars värmekapacitet *per svängningsriktning* (ekv. M6.9 i boken med en lätt modifikation):

$$C_V = Nk \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (\text{EQ 1.1})$$

där $x = \frac{\hbar \omega}{kT} = \frac{E}{T}$, vilket definierar *Einstein-temperaturen*, T_E . Frekvensen ω är

den vinkelfrekvens som alla oscillatorer antas svänga med i einsteinmodellen, och kallas därför Einstein-frekvensen. Jämfört med bokens ekvation M6.9 så ger ekvation 1.1 en värmekapacitet som är tre gånger mindre. Detta beror på att bokens resonemang förutsätter att materialet är *isotrop* och att svängningarna sker med samma frekvens oberoende av vilken riktning i gittret vi väljer. I vårt fall studerar vi dock ett *anisotrop* material, och då måste vi betrakta varje principalriktning (x , y och z) för sig.

I vår modell antas att svängningarna i grafitkiktens plan – låt oss kalla detta plan xy -planet – sker med en vinkelfrekvens ω_{\parallel} , och att denna frekvens är tämligen hög p.g.a. att de krafter som vill återföra den svängande atomen till jämviktsläget anses starka inom grafitkikten. Därmed är svängningsenergin, $\hbar \omega_{\parallel}$, mycket större än den termiska energin, kT , vid rumstemperatur, vilket innebär att rumstemperatur kan betraktas som en låg temperatur då vi studerar denna sorts svängning. Uttryckt i andra termer kan vi säga att grafit längs skikten har en einsteintemperatur, $T_{E\parallel}$, som är mycket högre än rumstemperatur. För svängningar parallellt med skikten kan vi alltså analysera ekvation 1.1 i lågtemperaturgränsen, vilket förenklar den väsentligt.

För svängningar tvärs skikten, å andra sidan, gäller enligt uppgiften det motsatta förhållandet. De återförande krafterna är svaga vilket leder till en låg egenfrekvens, och följaktligen en låg einsteintemperatur, mycket lägre än rumstemperatur. För dessa svängningar analyserar vi alltså 1.1 i högtemperaturgränsen.

I det första fallet, lågtemperaturgränsen, blir $x \gg 1$ och därmed kan vi försumma ettan i nämnaren i ekvation 1.1. Den förenklas då till:

$$C_V^{\text{låg}} = Nk \frac{x^2}{e^x} = Nk \frac{\hbar \omega_{\parallel}}{kT}^2 e^{-\frac{\hbar \omega_{\parallel}}{kT}} \quad (\text{EQ 1.2})$$

För svängningarna i z -led approximerar vi istället ekvation 1.1 under förutsättning att $x \ll 1$, vilket innebär att hela bråket i ekvationen går mot 1 (se fotnot på sida 153 i Mandl), och därmed får vi:

$$C_V^{\text{hög}} = Nk \quad (\text{EQ 1.3})$$

För att få den totala molära värmekapaciteten, sätter vi $N = N_d$ (Avogadros tal) i ekvationer 1.2 och 1.3 och summerar¹ de tre (observera att vi har två bidrag från svängningar i gitterplanet – svängningar i x - och svängningar i y -led) bidragen:

$$C_V^{\text{mol}} = R + 2R \frac{\hbar \omega_{\parallel}}{kT}^2 e^{-\frac{\hbar \omega_{\parallel}}{kT}} \quad (\text{EQ 1.4})$$

där jag utnyttjat att $R = N_d k$.

1. Då energin är en extensiv storhet blir även dess derivata m.a.p. temperaturen, d.v.s. värmekapaciteten, det. Har vi flera "system" som bidrar till värmekapaciteten får vi alltså den totala värmekapaciteten genom att summera alla bidrag.

2. (6.6 i tilläggskompendiet) Använd Debyes metod för att beräkna värmekapacitetsbidraget från spinnvågor i ett ferromagnetiskt material vid låga temperaturer ! Antag att dispersionrelationen mellan svängningsfrekvens och vågvektor nu är $\omega = Ak^2$, där A är en konstant.
-

Förspel

Det första man kanske frågar sig när man läser uppgiftsformuleringen är: *vad är spinnvågor* ? De är ett exempel på ett mycket intressant - men inte helt enkelt att förstå¹ - fenomen kallat *Goldstone-mod*, uppkallat efter den amerikanske fysikern Jeffrey Goldstone. Goldstone-moder är excitationer som kan uppträda i en rad olika system som en följd av att en *kontinuerlig symmetri spontant bryts* vid en fasövergång, och det speciella är att energin för dessa excitationer är noll. Du kommer att stöta på Goldstone-moder om du läser fortsättningskursen i statistisk fysik, men låt oss här bara snabbt beskriva vad de innebär i de magnetiska system som den aktuella uppgiften handlar om.

Spinnen i ett magnetiskt material vid mycket låga temperaturer (mycket nära absoluta nollpunkten) är i princip välordnade, d.v.s. alla spinn i ett litet utsnitt av provet pekar åt samma håll. Utan ett yttre magnetfält finns det dock ingenting som säger *åt vilket håll* spinnen skall peka, utan så länge spinnen överallt är parallella så är energin minimal. Detta gör att en *långsam kollektiv* fluktuation, d.v.s. en fluktuation där ett stort antal närliggande spinn påverkas likartat, i spinnriktningen inte kostar någon energi. Det är denna sorts fluktuation vi kallar spinnvågor. De kan liknas vid hur stråna i ett sädesfält gemensamt långsamt böljar åt olika håll då en försiktig bris blåser över fältet.

Medan de flesta "normala" fluktuationer är otänkbara mycket nära absoluta nollpunkten, helt enkelt därför att de kostar för mycket energi att excitera, så är spinnvågorna möjliga ända ned till absoluta nollpunkten. Att de måste vara långsamma fluktuationer innebär att frekvensen för fluktuationen, ω går mot noll. Enligt den dispersionsrelation som givits ovan innebär detta i sin tur att vågvektorn, k , också går mot noll, och detta innebär att våglängden för excitationen går mot oändligheten. Att detta är ett krav för att excitationen skall vara energilös är inte så konstigt, eftersom det helt enkelt innebär att *helst hela* det makroskopiska provet samtidigt skall få sina spinn omriktade. Om endast en liten del omorienteras kommer vi få en distorsion av provet och en distorsion kostar alltid energi.

Lösningen

Att Debyes metod kan fungera väl för detta fall är inte så svårt att tänka sig. Ett krav för spinnvågornas existens är ju att vågvektorn går mot noll, d.v.s. att våglängden går mot oändligheten, och därmed kan vi ju med gott samvete betrakta mediet som ett kontinuum, vilket är grundantagandet i Debyes resonemang.

1. Begreppet används mycket ofta mer eller mindre felaktigt bl.a. i mitt eget forskningsområde, vätskekristallfysik.

Debyes metod går ut på att m.h.a. ett koordinatbyte överföra alla fluktuationer i systemet till normalmoder, d.v.s. vi kan betrakta systemet som $3N$ oberoende harmoniska oscillatorer där var och en har en karakteristisk svängningsfrekvens ω_n som är unik för just denna oscillator. För att beräkna medelenergin från en sådan oscillator kan vi använda resultatet (M6.7) som härleddes för Einsteins modell för gittersvängningar:

$$\bar{e}_{1 \text{ osc}} = \frac{\hbar}{2} + \frac{\hbar}{e^{\hbar/\hbar} - 1} \quad (\text{EQ 2.1})$$

Medan det i Einsteins modell endast existerade en vinkelfrekvens med vilken alla oscillatorer svängde, har vi i vårt fall ett stort antal frekvenser. Antalet oscillatorer med egenfrekvens i intervallet $[\omega, \omega + d\omega]$ är $f(\omega)d\omega$, där $f(\omega)$ är tillståndstätheten för systemet. Denna beror av dispersionsrelationen mellan frekvens och vågvektor, och härleds helt generellt i appendix B till:

$$f(\omega) = \frac{V k^2}{2\pi^2} \frac{dk}{d\omega} \quad (\text{EQ 2.2})$$

Den totala medelenergin för systemet vid en viss temperatur T får vi genom att integrera produkten av energin per oscillator, ekvation 2.1. och tillståndstätheten, ekvation 2.2:

$$\bar{E} = V_0 + \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} f(\omega) d\omega \quad (\text{EQ 2.3})$$

Normalt utgörs den övre integrationsgränsen av Debye-frekvensen, men i vårt fall studerar vi fallet att temperaturen är mycket låg. Då går integranden snabbt mot noll för stora värden på ω och därför kan vi med gott samvete integrera ända till oändligheten. Konstanten V_0 innehåller alla temperaturoberoende termer (de som härrör ur första termen i ekvation 2.1). Denna behöver vi inte bry oss om eftersom vi nu deriverar ekvation 2.3 m.a.p. temperaturen för att få värmekapaciteten:

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{E}{T} = \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} e^{\hbar\omega/kT} \frac{\hbar}{k} \frac{-1}{T^2} f(\omega) d\omega \\ &= \int_0^{\omega_D} \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} \frac{\hbar}{kT^2} f(\omega) d\omega = k \int_0^{\omega_D} \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} \left(\frac{\hbar}{k}\right)^2 f(\omega) d\omega \end{aligned} \quad (\text{EQ 2.4})$$

Genom att sätta in den i uppgiften givna dispersionsrelation i ekvation 2.2, får vi följande uttryck för tillståndstätheten:

$$f(\omega) = \frac{V}{2\pi^2 A} \frac{1}{2\sqrt{A}} = \frac{V\sqrt{A}}{4\pi^2 A^{3/2}} \sqrt{\omega} \quad (\text{EQ 2.5})$$

Eftersom vi inte är intresserade av det absoluta värdet på C_V utan endast temperaturberoendet, kan vi strunta i alla konstanter i ekvation 2.5 och i fortsättningen tala i termer av proportionalitet. Vi sätter in ekvation 2.5 i 2.4 och får då:

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{e^{\hbar}}{(e^{\hbar} - 1)^2} (\hbar)^2 \sqrt{d} && \text{(EQ 2.6)} \\ &= \frac{e^{\hbar}}{(e^{\hbar} - 1)^2} \frac{(\hbar)^{5/2}}{(\hbar)^{1/2}} d \\ &= \frac{1}{(\hbar)^{3/2}} \int_0^{\infty} \frac{e^{-x}}{(e^x - 1)^2} x^{5/2} dx \end{aligned}$$

där jag i sista ledet har ersatt \hbar med x (observera att d därmed blir lika med dx/\hbar).

Eftersom vi integrerar till oändligheten i ekvation 2.6 är integralen helt enkelt en konstant och vi kan därför konstatera att värmekapaciteten måste vara proportionell mot

$$\frac{1}{T^{3/2}}, \text{ vilket är vårt svar.}$$

3. (6.5 i uppgiftskompendiet) Beräkna ^{a)} Debye-temperaturen för flytande ⁴He vid temperaturer under 0.6K ! Beräkna också ^{b)} koefficienten A i Debyes T^3 -lag: $c_V = AT^3$.
-

Vi studerar flytande helium vid mycket låga temperaturer (under 0.6K). Det är därmed uppenbart att vi kan använda lågtemperaturapproximationen av Debyes uttryck för värmekapaciteten, given av ekvation (M6.30b) i boken. Dock måste vi ta hänsyn till att vissa polarisationer för ljudvågorna är noll i vårt fall, medan bokens resultat är beräknat med förutsättningen att såväl longitudinella som transversella ljudvågor existerar.

Att transversella ljudvågor inte kan existera i vätska, eller i gas för den delen, är en följd av att vätskor (åtminstone stillastående sådana) och gaser, till skillnad från fasta kroppar, inte kan ta upp skjivspänningar. Därmed kan endast de *longitudinella* ljudvågorna transmittas genom vätskor och gaser.

A. Debye-temperaturen

Debye-temperaturen är definierad i ekvation (M6.26) på sida 160 i Mandl:

$$T_D = \hbar \omega_D = \frac{\hbar D}{k} \quad \text{(EQ 3.1)}$$

I Mandl härleds Debye-frekvensen, ω_D , för en fast kropp, och vi kan i princip använda det resultatet (ekvation M6.22). Egentligen måste vi dock i härledningen ta hänsyn till att:

1. vi bara har *longitudinella* ljudvågor, så vår motsvarighet till Mandls uttryck M6.19a och b blir:

$$f(\omega) d\omega = \frac{V}{2} \frac{\omega^2 d\omega}{v_{long}^3} \quad \text{(EQ 3.2)}$$

2. även om molekylerna är fria att röra sig i tre dimensioner bidrar endast rörelser i longitudinell led till ljudutbredningen. Alltså är antalet moder N istället för $3N$.

Vid beräkningen av D tar ändringarna relativt bokens resonemang precis ut varandra, så ekvation (M6.22) gäller även i vårt fall (under observation att medelhastigheten i vårt fall är den longitudinella hastigheten), och vi får:

$$D = \frac{\hbar}{k} \frac{D}{D} = \frac{\hbar}{k} 6^2 \frac{N}{V} v_{long}^3 \quad (EQ 3.3)$$

Hastigheten för de longitudinella vågorna är angiven till $v_{long} = 238.3 \text{ m/s}$ vid de temperaturer vi studerar. Faktorn N/V kan vi skriva om på följande sätt:

$$= \frac{m}{V} = \frac{NM}{N_a} \frac{1}{V} \quad \frac{N}{V} = \frac{N_a}{M} \quad (EQ 3.4)$$

och vi får därmed:

$$D = \frac{\hbar}{k} 6^2 \frac{N_a}{M} v_{long}^3 \quad (EQ 3.5)$$
$$= \frac{1.055 \cdot 10^{-34}}{1.38 \cdot 10^{-23}} \frac{6^2 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{4.0026 \cdot 10^{-3}} 238.3^3 = 19.8 \text{ K}$$

B: Konstanten A^1

För att finna denna konstant, som relaterar värmekapaciteten med temperaturen vid låga temperaturer, kan vi *nästan* direkt använda Debyes lågtemperaturapproximation (se Mandl, sida 162):

$$C_V = \frac{12}{5} 4Nk \frac{T}{D} \quad (EQ 3.6)$$

Vi måste dock ta hänsyn till de två viktiga skillnaderna jag listade ovan. När Mandl härleder värmekapaciteten skriver han om tillståndstätheten i termer av Debye-frekvensen istället för ljudhastigheten (ekvation M6.23), genom att sätta in (M6.22) i (M6.19b). När vi gör motsvarande omskrivning blir vår resulterande tillståndstäthet tre gånger mindre eftersom vår Debye-frekvens är identisk med Mandls, men vår tillståndstäthet i termer av ljudhastigheten är tre gånger mindre. Därför blir vår värmekapacitet precis tre gånger mindre än vad som anges av ekvation 3.6, och vi får alltså (vi ändrar också till specifikt värme istället för värmekapacitet):

1. För att undvika förväxling med temperaturparametern, $= \frac{1}{kT}$, har jag betecknat konstanten i värmekapacitetens temperaturberoende med A .

$$c_V = \frac{4}{5} \frac{N_{ak}}{M} \frac{T}{D}^3 = \frac{4}{5} \frac{4 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{4.0026 \cdot 10^{-3}} \frac{1.38 \cdot 10^{-23}}{19.8^3} T^3 \quad (\text{EQ 3.7})$$

$$A = 20.8$$

Räkneövning tio i termodynamik, hösten 2000

Klassisk idealgas – värmekapacitetens koppling till de inre frihetsgraderna

Jan Lagerwall

Om du upptäcker tryckfel eller har frågor om eller kommentarer till resonemangen, så är jag mycket tacksam om du meddelar mig på e-post: jpf@fy.chalmers.se

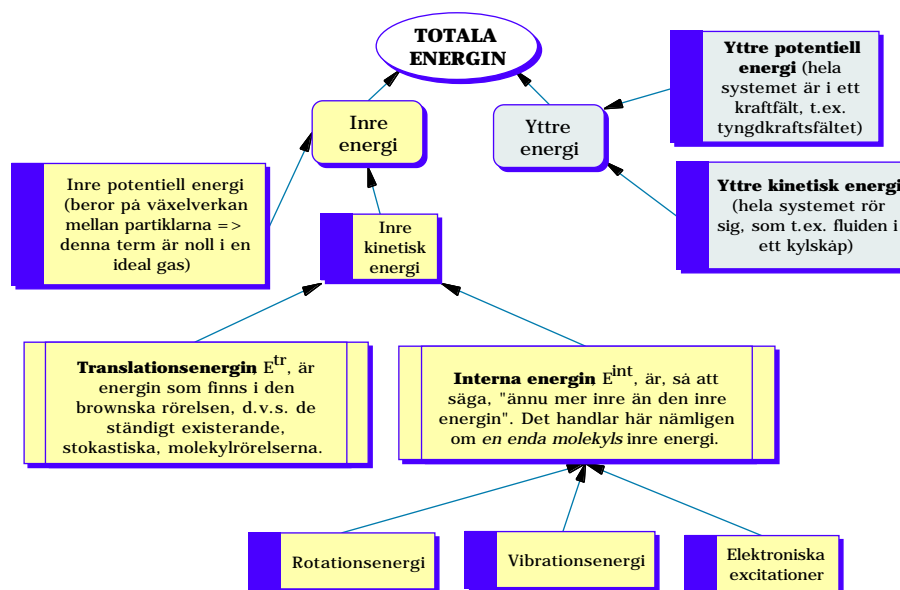
Idag kommer vi att studera hur de inre frihetsgraderna, d.v.s. de translations-, rotations-, vibrations-, och elektroniska excitationmöjligheter som finns i en ideal gas, påverkar värmekapaciteten. Dagens övning är verkligen en illustration till vad jag sade igår som skäl till att vi ägnar så mycket tid åt att studera värmekapaciteten: värmekapaciteten talar om *väldigt* mycket om vad som försiggår i vårt material på molekylär nivå. (Det finns andra goda skäl att bry sig om värmekapaciteten - vi berör ett sådant när vi snart talar om fasövergångar.)

I alla resonemang i detta kapitel (liksom i förra kapitlet) betraktar vi värmekapaciteten som

$$C = \frac{E}{T} \quad (\text{EQ 0.1})$$

d.v.s. vi antar att *all tillförd värme går till en höjning av inre energin*. Termodynamikens första huvudsats säger oss att detta antagande innebär att vi sätter arbetet till noll, vilket är fullt rimligt i fråga om fasta kroppar som ju i princip är inkompressibla. När vi nu studerar gaser innebär det helt enkelt att vi alltid talar om värmekapaciteten vid konstant volym, C_V .

Eftersom värmekapaciteten är temperaturderivatan av energin handlar kapitel sju mycket om att ta fram de olika bidragen till idealgasens inre energi. Med förvirringen under räkneövning åtta kring vad vi menar med inre energi, i färskt minne, tror jag därför att det kan vara bra att ge en liten översikt av de olika energibidragen vi har att göra med:



FIGUR 1.

Den totala energin för ett visst system är sammansatt av många olika bidrag.

I dagens övning studerar vi bara system i vila vilket innebär att vi inte har någon yttre energi med i beräkningarna. Dessutom studerar vi ideala gaser, och för dem gäller ju att molekylerna inte växelverkar med varandra, och därmed är även den potentiella inre energin noll. Kvarstår den inre kinetiska energin och det är dess olika komponenter vi kommer att jobba med.

- (7.11) Koldioxid är en linjär molekyl och den har fyra tänkbara vibrationsmoder. Dessa moder har *vibrationstemperaturerna*
 $T_1 = 3360K$, $T_2 = 1890K$, $T_3 = 954K$ och $T_4 = 954K$.
Uppskatta den molära värmekapaciteten vid konstant volym för CO_2 vid $312K$ m.h.a. figur 6.5 !

De olika vibrationsmoderna beskrivs här genom sina respektive vibrationstemperaturer. Man har helt enkelt skrivit om vibrationsenergin som en temperatur, precis som vi gjorde med gittervibrationerna i Einstein- och Debye-modellerna, d.v.s. vi skriver:

$$= \frac{\hbar}{k} \tag{EQ 1.1}$$

Att göra denna omskrivning är lämpligt eftersom vi skall använda oss av Einsteins kurva för molära värmekapaciteten för diamant som funktion av temperaturen, figur 6.5 på sida 154. Variabeln på x -axeln är just temperaturen delad med Einstein-temperaturen, d.v.s. energin för gittersvängnings-”oscillatorn” i Einstein-modellen uttryckt som tem-

peratur. Även om vi i vårt fall inte studerar ett gitter utan en gas, kan vi använda figuren eftersom vi även här studerar bidragen till värmekapaciteten från en harmonisk oscillator. I vårt fall har vi dock fyra stycken oscillatorer som bidrar, så vi får ta fram varje vibrationsmodens bidrag och summera dem för att få det totala vibrationsbidraget till värmekapaciteten.

Vi kan få varje mods bidrag till värmekapaciteten genom att läsa av y -värdet som motsvarar förhållandet 312K (fråga mig inte varför denna temperatur, 39°C , är så intressant – förmodligen hade Mandl experimentella data till hands för just denna temperatur) genom vibrationstemperaturen på x -axeln. Dock får vi omtolka y -värdet en aning. Man kan fråga sig varför y -variabeln i figur 6.5 är just $C/3R$. Skälet är helt enkelt att de "fullt exciterade" gittersvängningarna ger en molär värmekapacitet på just $3R$ – i detta fall stämmer alltså Dulong-Petits lag – och kurvan i figur 6.5 illustrerar *hur nära fullständigt exciterade svängningarna är vid olika temperaturer*. Vid $x = 1$ är y nästan lika med ett, d.v.s vi är nära fullständig excitation, medan $y(0)=0$, d.v.s. svängningarna är inte alls exciterade vid absoluta nollpunkten.

Den modifikation vi måste göra för att använda figur 6.5 är just att skala om kurvan till fallet molekylvibrationer istället för gittervibrationer, d.v.s. vi behöver veta vad bidraget till den molära värmekapaciteten är från en fullt exciterad molekylvibrationsmod. Detta skall ni härleda i uppgift 7.2, så jag tänker inte göra härledningen här, utan bara använda resultatet: bidraget är R . M.a.o. måste vi multiplicera den faktor vi läser av på y -axeln för varje vibrationsmod med R för att få modens bidrag till värmekapaciteten vid den aktuella temperaturen. Om vi gör detta för de fyra moderna får vi följande resultat.

Mod	T / T_{vib}	C_V -bidrag
1	0,09	0
2	0,17	$0.1R$
3	0,33	$0,5R$
4	0,33	$0.5R$

Om vi summerar våra bidrag får vi $C_v^{mol} = 1.1R$, men detta är mycket mindre än koldioxids värmekapacitet vid 312K . Har vi gjort något fel? Nja, vi har helt enkelt glömt att det finns mer än *vibrations*-energin som bidrar till värmekapaciteten vid denna temperatur. En snabb titt på figur 1 visar att vi i detta fall kan tänka oss bidrag från translations-, rotations- och elektroniska excitationer. För att finna vilka vi har, och hur stora bidragen är, får vi läsa igenom avsnitt 7.5 i boken. I sammanfattning säger detta avsnitt att:

- bidraget från translationsenergin (termisk rörelse) är $\frac{3R}{2}$
- rotationsmoderna är fullt exciterade vid 312K och ger bidraget R till den molära värmekapaciteten
- inga elektroniska excitationer finns vid denna temperatur

Alltså bör vår totala värmekapacitet bli $\frac{3}{2} + 1 + 1.1 R = 3.6R$, och detta stämmer betydligt bättre med det experimentella värdet $3.53R$.

2. (7.14 i tilläggskompendiet) Härled formeln,

$$C_v^{\text{mol}} = \frac{3}{2}R + 12R \frac{T_r}{T} e^{-2\frac{T_r}{T}}$$

för vätgas vid temperaturer mycket mindre än 100K, och bestäm härur avståndet mellan väteatomerna i H₂-molekylen !

En första kommentar man kan ge till denna uppgift är att temperaturintervallet för vilken formeln gäller inte är helt korrekt angivet. Vi vet ju sedan tidigare att värmekapaciteten skall gå mot noll då temperaturen går mot noll, och detta uppfylls uppenbarligen inte av den givna formeln. Detta beror på att formeln är framtagen inom den *klassiska approximationen*, och i avsnitt 7.3 diskuteras var gränserna för denna approximation går. Ekvation (M7.37) säger att kravet för att kunna ignorera kvanteffekter är att de Broglie-våglängden för molekylerna är mycket mindre än den fria väglängden per molekyl. Detta villkor är normalt väl uppfyllt för en gas, men inte för en vätska, och därmed brister den klassiska approximationen, och med den ovanstående formel, då vi kyler ned till vätes kondensationstemperatur. Skall vi vara korrekta bör vi alltså påpeka att sambandet gäller endast för temperaturer mycket mindre än 100K, och högre än vätes kondensationstemperatur.

Låt oss nu gå över till lösningen av uppgiften. Den första termen i sambandet förstår vi direkt efter att ha löst uppgift 7.11. Det är bidraget från den termiska translationsenergin som ju är konstant lika med $\frac{3}{2}R$, oberoende av temperaturen, inom den klassiska

approximationen. Den andra termen är lite klurigare, men vi kan ju konstatera att exponentialberoendet skvallrar om att Einstein-modellen för gittervibrationer skulle kunna användas som inspiration. Efter att ha läst avsnitt 7.5 kan vi också dra slutsatsen att termen måste motsvara bidraget från rotationsmoderna, ty det anges att rotationsmoderna för små diatomära molekyler, i stil med vätemolekylen, uppnår full excitation först vid relativt höga temperaturer (typiskt några hundra Kelvin), medan alla andra *interna* excitationer är helt oexciterade vid rumstemperatur. I samma stycke läser vi oss till att antalet rotationsmoder för diatomära linjära molekyler är två. (Du kan lätt själv komma fram till detta resultat genom att fundera på på hur många *icke-kopplade* sätt du kan rotera din penna, d.v.s. hur många normalmoder finns det för rotation av penna?)

Vi söker alltså ett uttryck för energin från rotationsmoderna, och som en god start finner vi i Physics Handbook rotationsenergin för *en* diatomisk molekyl:

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \tag{EQ 2.1}$$

där I är tröghetsmomentet för molekylen, och ges av:

$$I = \mu r^2 = \frac{m}{2} r^2 \quad (\text{EQ 2.2})$$

Här är r avståndet mellan atomerna, och m är massan för en atom. Ekvation 2.1 anger den *totala* rotationsenergin för en diatomär molekyl, och måste alltså omfatta bidragen från bägge rotationsmoder. Kvanttalet J kan anta värden mellan 0 och oändligheten, och för varje J har vi också $2J + 1$ olika kvanttal m_J som alla ger samma energi. Degenerationsgraden för energinivåerna i ekvation 2.1 är alltså $2J + 1$. Därmed får vi att tillståndsfunktionen för *en* molekyl måste bli:

$$Z = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)} \quad (\text{EQ 2.3})$$

Vi skulle nu behöva logaritmera ekvation 2.3 och derivera resultatet m.a.p. för att få medelenergin, men detta är rätt besvärligt som tillståndsfunktionen nu ser ut. Vi tvingas approximera uttrycket och utnyttjar då att vid hyfsat låga temperaturer och för små tröghetsmoment (bägge två gäller i vårt fall) så är $\frac{\hbar^2}{2I} \gg 1$, och därmed kan vi dra slutsatsen att endast de första få termerna i ekvation 2.3 ger något bidrag till tillståndssumman. För att göra det riktigt enkelt för oss tar vi bara med de två första termerna, och får då:

$$Z \approx 1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{I}} \quad (\text{EQ 2.4})$$

Nu kan vi ta fram den ungefärliga medelenergin per molekyl (häriifrån liknar vårt resonemang härledningen av Einstein-modellens resultat rätt mycket):

$$\bar{E} = -\frac{\ln Z}{Z} = \frac{-1}{1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{I}}} \cdot 3e^{-\frac{\hbar^2}{I}} \cdot \frac{-\hbar^2}{I} = \frac{3\hbar^2}{I} \frac{e^{-\frac{\hbar^2}{I}}}{1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{I}}} \quad (\text{EQ 2.5})$$

För att nu få rotationsmodernas bidrag till den molära värmekapaciteten multiplicerar vi ekvation 2.5 med N_a och deriverar produkten m.a.p. T . Vi förenklar dock deriveringen

för oss genom att först multiplicera täljare och nämnare i 2.5 med $e^{\frac{\hbar^2}{I}}$, och vi passar också på att ersätta $\frac{1}{kT}$ med $\frac{1}{kT}$:

$$\begin{aligned} C_{v, \text{mol}} &= \frac{E}{T} = \frac{3N_a \hbar^2}{I e^{\frac{\hbar^2}{kT}} + 3} = \frac{3N_a \hbar^2}{I} \frac{e^{-\frac{\hbar^2}{kT}}}{e^{\frac{\hbar^2}{kT}} + 3} \frac{-\hbar^2}{IkT^2} \\ &= \frac{3N_a \hbar^4}{kI^2} \frac{1}{T^2} \frac{e^{-\frac{\hbar^2}{kT}}}{e^{\frac{\hbar^2}{kT}} + 3} \end{aligned} \quad (\text{EQ 2.6})$$

Nu använder vi återigen det faktum att $\frac{\hbar^2}{2I} \gg 1$ och konstaterar då att trean i nämnaren i sista ledet är försumbar, varför vi kan skriva:

$$C_{v, \text{mol}} = \frac{3N_a \hbar^4}{kI^2 T^2} e^{-\frac{\hbar^2}{kT}} \quad (\text{EQ 2.7})$$

Om vi nu definierar "rotationstemperaturen", T_r , enligt:

$$\frac{\hbar^2}{kI} = 2T_r \quad T_r = \frac{\hbar^2}{2kI} \quad (\text{EQ 2.8})$$

kan vi skriva värmekapaciteten på formen:

$$C_{v, \text{mol}} = 3N_a 4k \frac{T_r}{T^2} e^{-\frac{2T_r}{T}} = 12R \frac{T_r}{T^2} e^{-\frac{2T_r}{T}} \quad (\text{EQ 2.9})$$

och därmed har vi hittat det sökta uttrycket (för den totala molära värmekapaciteten adderar vi bara translationsbidraget $\frac{3}{2}R$).

Vi skall slutligen beräkna avståndet mellan väteatomerna, något som kanske inte var uppenbart från början hur vi kunde få fram ur värmekapaciteten. Under arbetets har vi dock kommit fram till att rotationstemperaturen är relaterad till molekylens dipolmoment, som i sin tur är relaterad till atomavståndet, och därmed kan vi lösa ut det senare. Med värdet för T_r från uppgiften, och ur ekvationer 2.8 och 2.2 får vi:

$$\begin{aligned} I = \frac{m}{2} r^2 = \frac{\hbar^2}{2kT_r} \quad r &= \sqrt{\frac{\hbar^2}{mkT_r}} = \sqrt{\frac{N_a \hbar^2}{MkT_r}} \\ &= \sqrt{\frac{6.02 \cdot 10^{23} (1.055 \cdot 10^{-34})^2}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 85.4}} = 0.75 \text{Å} \end{aligned} \quad (\text{EQ 2.10})$$

3. (7.4) Bestäm Helmholtz fria energi, och därefter värmekapaciteten, för en ideal gas vars partiklar kan betraktas som i den "extrema relativistiska gränsen" !

Den relativistiska gränsen innebär att partiklarna rör sig så snabbt att vi måste ta hänsyn till att massan inte längre är lika med vilomassan. Diverse räkningar på den fullständiga energin (vilo- och rörelseenergi) ger då det samband mellan energi och impuls som anges i uppgiften (se exempelvis kapitel 15 och 16 i *The Feynman Lectures on Physics*).

För att lösa denna uppgift följer vi helt enkelt resonemanget i avsnitt 7.2 till 7.5, sidor 171 till 179, men med uttrycket för enpartikelenergin förändrat enligt uppgiftstexten. Tilståndstätheten, ekvation (M7.17), förändras inte då den enbart beror på förhållandet mellan impulsen p och vågvektorn k .

Enpartikeltillståndssumman, som i vårt fall helt och hållet svarar mot den transversella energin (ordet "partiklar" tycks i detta fall syfta på elementarpartikel, och för en elementarpartikel kan vi förstås varken ha rotations-, vibrations- eller elektroniska excitationer), blir i vårt fall alltså:

$$\begin{aligned} Z_1 &= \int_0^{\infty} \frac{4V}{h^3} p^2 e^{-\beta p^2} dp = \frac{4V}{h^3} \int_0^{\infty} p^2 e^{-\beta p^2} dp = [\text{Beta}] \\ &= \frac{4V}{h^3} \frac{2!}{(\beta c)^3} = \frac{8V}{h^3 c^3 \beta^3} \end{aligned} \quad (\text{EQ 3.1})$$

där jag satt $|\mathbf{p}| = p$.

För att få tillståndssumman för hela systemet använder vi ekvation (M7.11) som ger oss:

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{8V}{h^3 c^3 \beta^3} \right)^N \quad (\text{EQ 3.2})$$

Vi använder nu Stirlings formel (exponentierad) och använder relationen mellan tillståndssumma och Helmholtz fria energi för att få fram den senare:

$$F = -kT \ln Z = -\frac{N}{\beta} \ln \left(\frac{e}{N} \frac{8V}{h^3 c^3 \beta^3} \right) \quad (\text{EQ 3.3})$$

Nu får vi medelenergin som:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= -\frac{\ln Z}{\beta} = -N \frac{N h^3 c^3 \beta^3}{e 8V} - 3 \frac{e}{N} \frac{8V}{h^3 c^3 \beta^4} \\ &= \frac{3N}{\beta} = 3NkT \end{aligned} \quad (\text{EQ 3.4})$$

Då återstår bara att derivera m.a.p. T för att få värmekapaciteten (jag antar att de söker den molära värmekapaciteten):

$$C_v^{\text{mol}} = -\frac{1}{T} (3N_a kT) = 3N_a k = 3R \quad (\text{EQ 3.5})$$

Räkneövning elva i termodynamik, hösten 2000

Klassisk statistisk fysik (kapitel 7.7 till 7.9)

Jan Lagerwall

Om du upptäcker tryckfel eller har frågor om eller kommentarer till resonemangen, så är jag mycket tacksam om du meddelar mig på e-post: jpf@fy.chalmers.se

1. (7.19 i tilläggskompendiet) Ett kärl innehåller en gas av atomer med massa m , vid temperaturen T . Atomerna emitterar ljus med frekvens ν_0 som lämnar kärlet genom ett fönster. Ljusstrålen, vars riktning vi kallar x -riktningen, analyseras av ett spektroskop. P.g.a. Doppler-effekten är den uppmätta ljusfrekvensen ungefär

$$= \nu_0 \left(1 + \frac{v_x}{c} \right) \text{ där } c \text{ är ljushastigheten. Följaktligen har ljuset}$$

som når spektroskopet en viss frekvensfördelning och andelen av ljusintensiteten med frekvens mellan ν och $\nu + d\nu$ är $I(\nu)d\nu$. Vad är ^{a)}medelfrekvensen, ^{b)}frekvensfördelningens standardavvikelse, och ^{c)}den relativa frekvensfördelningen för det av spektroskopet analyserade ljuset ?

Först några ord om terminologin i uppgiften. Det anges att ljuset har en viss "intensitetsfördelning", men som du kanske märkt har jag ersatt detta med "frekvensfördelning". Det är ju nämligen just *frekvensen* på ljuset som är fördelad kring emissionsfrekvensen ν_0 , medan den frekvensberodande intensiteten, så som den definieras i uppgiften, helt enkelt återspeglar *sannolikheten* att en foton som träffar spektroskopet skall ha just frekvensen ν . Jämför med Maxwells *hastighetsfördelning*, $P(v)dv$, definierad på sida 184 i Mandl.

A. Medelfrekvensen

Denna uppgift är faktiskt mycket enkel om man bara funderar på vad som ger upphov till dopplerskiftet. Den rörelse det handlar om här är ju den termiska rörelsen hos gasmolekylerna i kärlet. Per definition är den *effektiva förflyttningen* som följd av den termiska rörelsen *noll*. Rörelsen är helt slumpmässig så alla rörelseriktningar måste vara likrepresenterade i hastighetsfördelningen, och därmed måste medelhastigheten i varje

riktning vara noll (det är en annan sak med *kvadraten* på hastigheten – vi återkommer till detta). Använder vi denna iakttagelse i uttrycket för den observerade frekvensen, får vi:

$$\bar{\nu} = \nu_0 \left(1 + \frac{v_x}{c} \right) = \nu_0 \left(1 + \frac{0}{c} \right) = \nu_0 \quad (\text{EQ 1.1})$$

Jämför vi detta resultat med det vardagliga exempel på dopplerskift vi alla känner till, sirenens ändrade frekvens när en ambulans el. dyl. kör förbi oss på gatan, så ser vi att detta inte stämmer överens med vår erfarenhet. Det är ju uppenbart att frekvensen stiger så länge ambulansen närmar sig, och sjunker efter att den passerat. Förklaringen till skillnaden är att ambulanser i normala fall tack och lov inte kör omkring slumpmässigt utan har en välbestämd hastighet i en riktning.

B. Standardavvikelsen

[Vad jag vet finns det ingen bra svensk motsvarighet till *root-mean-square frequency shift*. Definitionsmässigt är det dock identiskt med standardavvikelsen.]

Vi beräknade just medelfrekvensen i a)-uppgiften, så vi kan använda detta resultat när vi skall ta fram kvadraten av frekvensskiftet:

$$(\Delta \nu)^2 = (\nu - \bar{\nu})^2 = \left[\nu_0 \left(1 + \frac{v_x}{c} \right) - \nu_0 \right]^2 = \nu_0^2 \frac{v_x^2}{c^2} \quad (\text{EQ 1.2})$$

Eftersom vi söker medelvärdet av ekvation 1.2 måste vi nu finna medelvärdet av v_x^2 . För detta ändamål använder vi den ovan nämnda Maxwells hastighetsfördelning (Mandl sida 190, ekvation M7.77a)

$$P(v_x)dv_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \quad (\text{EQ 1.3})$$

[Observera att det finns en Maxwells *fartfördelning* (M7.59) och en Maxwells *hastighetsfördelning* (M7.77). Håll reda på vilken du skall använda när du räknar på liknande problem !]

som gäller just den slumpmässiga rörelsen hos molekylerna i en gas, och får då:

$$\begin{aligned} \overline{v_x^2} &= \int v_x^2 P(v_x) dv_x = \int v_x^2 \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = [\text{Beta}] \\ &= 2 \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \frac{1}{4} \frac{2kT}{m} \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \frac{kT}{m} \end{aligned} \quad (\text{EQ 1.4})$$

där jag vid beräkningen av integralen utnyttjat att integranden är en jämn funktion. Nu har vi allt vi behöver för att beräkna standardavvikelsen m.h.a. dess definition:

$$\langle v_x^2 \rangle_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v_x^2 \rangle} = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{v_x^2}{c^2}} = \frac{c}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{kT}{m}} \quad (\text{EQ 1.5})$$

C. Frekvensfördelningen

Maxwells hastighetsfördelning talar om för oss hur stor sannolikheten är att finna en molekyl vid en hastighet i ett visst intervall $[v_x, v_x + dv_x]$. Dessutom vet vi att frekvensen för ljuset är beroende av hastigheten enligt Doppler-sambandet som är givet i uppgiftsformuleringen. Därmed kan vi direkt skriva om hastighetsfördelningen som en frekvensfördelning genom att utnyttja:

$$v_x = c \frac{\omega}{\omega_0} - 1 \quad dv_x = \frac{c}{\omega_0} d\omega \quad (\text{EQ 1.6})$$

Sätter vi in ekvation 1.6 i 1.3 får vi:

$$P(\omega) d\omega = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m c^2 (\frac{\omega}{\omega_0} - 1)^2}{2kT}} \frac{c}{\omega_0} d\omega = \frac{c}{\omega_0} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m c^2 (\frac{\omega}{\omega_0} - 1)^2}{2kT}} \quad (\text{EQ 1.7})$$

Detta är vårt svar (även om jag valt att behålla beteckningen P istället för I).

2. (7.22 i tilläggskompendiet) Finn ett uttryck för smälttemperaturen för ett fast ämne genom att analysera amplituden hos atomernas vibrationsrörelser kring jämviktsläget !

En ganska kul uppgift som bygger på en väldigt 'greppbar' modell: om molekylvibrationerna blir för stora kan inte den fasta kroppen hålla ihop längre, utan den smälter ner i en vätska. Vi söker en relation mellan temperaturen och den medelkvadratiska avvikelsen från jämviktsläget för atomerna. Låt oss analysera förutsättningarna för modellen vi skall använda:

- Vi har $3N$ harmoniska oscillatorer som alla svänger med samma frekvens
- Temperaturen är så hög att $kT_m \gg \hbar$

Den första förutsättningen innebär att den totala energin kan skrivas som $3N$ gånger energin från *en* oscillator som svänger med frekvensen ω . Den **andra förutsättningen** säger att vi kan **utnyttja ekvipartitionsteoremet** som bara gäller om vi kan försumma de kvantmekaniska effekterna. (Villkoret $kT_m \gg \hbar$ är ekvivalent med ekvation M7.127 på sidan 209 i Mandl, ty energiskillnaden mellan två närliggande tillstånd för den harmoniska oscillatorn är ju just $\hbar \omega$.)

Ekipartitionsteoremet gör livet lätt för oss ty vad det säger är att *varje kvadratisk term i Hamilton-operatorn, uttryckt i generaliserade läges- och impuls koordinater, ger bidra-*

get $\frac{1}{2}kT$ till den totala energin. Hamilton-operatoren för vårt system består av summan av de potentiella och de kinetiska energierna för alla $3N$ oscillatorer. Den *maximala avvikelser från jämviktsläget* i svängningarna, vilket ju är den storhet vi vill relatera till temperaturen, förekommer som bekant (se Physics Handbook om du glömt detta) just kvadratisk i den potentiella energin för den harmoniska oscillatorn. Medelvärde av denna potentiella energi är:

$$\overline{E_{\text{pot}}} = \frac{m \omega^2 \overline{x^2}}{2} \quad (\text{EQ 2.1})$$

Detta innebär att just den storhet vi söker förekommer som kvadratiske termer i Hamilton-operatoren, uttryckt i lägeskoordinater, och därmed säger oss ekvipartitionsteoremet att den potentiella medelenergin i varje oscillator är $\frac{1}{2}kT$. Alltså får vi:

$$\frac{m \omega^2 \overline{x^2}}{2} = \frac{kT}{2} \quad T_m = \frac{2}{k} \frac{m \omega^2 \overline{x^2}}{2} \quad (\text{EQ 2.2})$$

där jag i sista steget satt in att medelavvikelsen vid smälttemperaturen skall vara atomavståndet gånger faktorn .

3. (7.21 i tilläggskompendiet) Bestäm antalet tillgängliga tillstånd för en endimensionell harmonisk oscillator, dels utifrån ett klassiskt och dels från ett kvantmekaniskt resonemang ! Visa att konsistens mellan de två resultaten förutsätter att minsta volymen per tillstånd i fasrummet är h !
-

Den här uppgiften lider av vissa formuleringssvårigheter som gör mig uppmärksam på något jag försummat hitills under räkneövningarna, nämligen att klart och tydligt definiera (och respektera !!) skillnaden mellan det *totala antalet möjliga tillstånd*, *degenerationsgraden* och *tillståndstätheten* för ett system. Jag har nu gått igenom tidigare räkneövningar och rensat bort en del slarv med dessa begrepp och utökat begreppsöversikten i inledningen till räkneövning två (hämta gärna nya versioner av räkneövningar två och åtta !), där de två första begreppen dyker upp för första gången.

Det stora problemet i hur denna uppgift formuleras är att det anges att det totala antalet tillgängliga tillstånd är $\Omega(E)$, där E är energin. För en helt välbestämd energi är detta antal mycket lätt att räkna ut (förutsatt att svängningsfrekvensen är välbestämd – visserligen inte nämnt i uppgiften, men detta måste vi förutsätta): det är ett. Har vi en enda oscillator med helt välbestämd energi, kan ju oscillatorn vid varje tidpunkt bara befinna sig i ett enda tillstånd, klassiskt definierat av att den totala energin skall vara:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} = \frac{p^2}{2m} + \frac{m \omega^2 x^2}{2} \quad (\text{EQ 3.1})$$

Storheten $\Omega(E)$ är m.a.o. degenerationsgraden för ett makrotillstånd för den harmoniska oscillatorn, och om vi vet precis i vilket makrotillstånd oscillatorn befinner sig, är förstås antalet tillgängliga tillstånd just lika med degenerationsgraden.

Dock vore uppgiften inte särskilt intressant om vi skulle komma fram till svaret

$\Omega(E) = 1$, utan vi måste göra ytterligare ett antagande, nämligen att energin *inte* är välbestämd. Istället antar vi att oscillatorns energi ligger i intervallet $[E, E + \Delta E]$, och då blir förstås antalet tillgängliga tillstånd större. Det blir helt enkelt lika med summan av alla *mikrotillstånd* som svarar mot de *makrotillstånd* som ryms i energiintervallet.

Det klassiska fallet

Vi vet att ett visst mikrotillstånd motsvarar en punkt i det s.k. *fasrummet*, d.v.s. i vårt endimensionella fall har vi ett precist värde på oscillatorns impuls och läge. Punkten förflyttar sig längs en ellips, vars axelstorlekar bestäms av oscillatorns totala energi, då tiden går (ekvation 3.1 är ekvationen för en ellips). Om vi har en viss osäkerhet i energin vet vi att alla möjliga mikrotillstånd måste finnas inom den area som ryms mellan den större $E + \Delta E$ -ellipsen, och den mindre E -ellipsen. Vi kan alltså tänka oss att antalet mikrotillstånd är *proportionellt mot arean*¹ i *fasrummet* (läs gärna resonemanget om detta på sidor 207-208 i Mandl). Utifrån klassisk fysik kan vi inte bestämma proportionalitetskonstanten, ty det finns ingenting i klassisk fysik som talar om hur stor fasrumsvolym ett tillstånd tar (det är volymen *per tillstånd* som avses i uppgiften även om det inte står det!), men vi kommer strax se att kvantmekaniken kan lösa detta problem.

Låt oss dock börja med att beräkna arean. För att lätt hitta den skriver vi först om ekvation 3.1 på standardformen för en ellips:

$$1 = \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} \tag{EQ 3.2}$$
$$1 = \frac{p^2}{2mE} + \frac{m^2 x^2}{2E}$$

Arean för en ellips är ju πab , så genom att jämföra övre och undre raden i ekvation 3.2 får vi arean innanför rörelsebanan som svarar mot energin E :

$$A = \pi \sqrt{2mE} \sqrt{\frac{2E}{m^2}} = 2\pi \frac{E}{v} \tag{EQ 3.3}$$

Den area som svarar mot energiovissheten ΔE blir nu:

$$\frac{2\pi}{v} (E + \Delta E - E) = \frac{2\pi}{v} \Delta E \tag{EQ 3.4}$$

och det totala antalet möjliga mikrotillstånd för vår ej helt välbestämda oscillator måste alltså vara proportionell mot denna area.

1. I det generella fallet talar vi om *volymen* i fasrummet, men i vårt fall är ju fasrummet tvådimensionellt så volymen övergår i en area.

Det kvantmekaniska fallet

Kvantmekaniskt vet vi att energin för en harmonisk oscillator ges av:

$$E = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{EQ 3.5})$$

d.v.s. energiskillnaden mellan två närliggande tillstånd är konstant lika med $\hbar \omega$. Därmed kan vi dra slutsatsen att det i intervallet $[E, E + \hbar \omega]$ måste rymmas $\frac{E}{\hbar \omega}$ makrotillstånd. Eftersom varje makrotillstånd för en ensam endimensionell oscillator svarar mot ett enda mikrotillstånd¹ blir det totala antalet mikrotillstånd som tillåts inom vårt energintervall, beräknat från kvantmekaniska resonans, lika med $\frac{E}{\hbar \omega}$.

Konsistens mellan klassiskt och kvantmekaniskt resultat

Likställer vi nu resultaten från det klassiska resonans med det från det kvantmekaniska, får vi:

$$f \frac{2\pi E}{\hbar \omega} = \frac{E}{\hbar \omega} \quad (\text{EQ 3.6})$$
$$f = \frac{2\pi E}{\hbar \omega} \frac{\hbar \omega}{2\pi E} = \frac{1}{h}$$

Konstanten f , som utgör just *tillståndstätheten i fasrummet*, måste vara ett genom den minsta arean för ett tillstånd, vilket innebär att minsta arean, eller "volymen" i generella termer, för ett tillstånd är h , v.s.v.

1. Detta stämmer väl med degenerationsgraden vi härledde i uppgift 2.12 under andra räkneövningen

Räkneövning tolv i termodynamik, hösten 2000

Fasjämvikt och fasövergångar, Clapeyron- och Clausius-Clapeyron-ekvationerna (kapitel 8)

Jan Lagerwall

Om du upptäcker tryckfel eller har frågor om eller kommentarer till resonemangen, så är jag mycket tacksam om du meddelar mig på e-post: jpf@fy.chalmers.se

Först några kommentarer till kapitel 8, som tyvärr innehåller en del felaktigheter av olika allvarliga slag. Vi kommer återkomma till de riktigt allvarliga felen i morgondagens övning, men idag stöter vi på en liten förvanskning av historien respektive benämningar, som inte är särskilt allvarlig, men icke desto mindre värd att korrigera.

Avsnitt 8.4 innehåller en härledning av *Clapeyron*-ekvationen, ingenting annat. Émile Clapeyron (1799-1864) var en fransk ingenjör som förutom termodynamik också ägnade sig åt hållfasthetslära. Han deltog i konstruktionen av ett flertal hängbroar i Ryssland och Sibirien, och hans arbete resulterade bl.a. i välkända teorem kring elasticitetsteori och spänningsberäkningar.

Hans intresse för termodynamik uppstod då han vid återkomsten till Paris engagerade sig i järnvägsbyggen. Det var under denna tid han formulerade ekvationen som relaterade tryck och temperatur längs en fasövergångslinje, och denna ekvation har sedermera fått bära hans namn. Tillsammans med Rudolph Clausius (1822-1888) formulerade han så småningom en förenklad form av ekvationen, som därmed kallas *Clausius-Clapeyron-ekvationen*. Antagandena som ligger till grund för denna förenklade form är:

- Specifika volymen för ångan är mycket större än för vätskan
- Ångan kan approximativt behandlas som en ideal gas

Denna form av sambandet dyker m.a.o. först upp i avsnitt 8.5.3 i boken.

1. (8.9 i tilläggskompendiet) Vilket tryck krävs för att is skall smälta vid temperaturen -2°C ?

Smältpunkten för ett fast ämne är beroende av såväl tryck som temperatur. Vi vet alla att is smälter vid 0°C om trycket är atmosfärstryck, men om vi höjer trycket ändras smältemperaturen. Förmodligen skulle man tro att en ökning av trycket leder till en höjning av smältemperaturen, eftersom en tryckhöjning är kopplad till en minskning av specifik volym, och denna är normalt större ju mindre ordnad en fas är. Detta gäller för de flesta

ämnen, men vatten är mycket speciellt i detta avseende: specifika volymen för is är *större* än för vatten. Det är därför en flaska med vatten kommer att sprängas om du ställer in den i frysen och låter vattnet frysa till is. Figur 8.7b (sida 229 i Mandl) visar ett kvalitativt fasdiagram för vatten, ur vilket det tydligt framgår att tryckets temperaturberoende längs smältlinjen har negativ derivata, d.v.s. en tryckhöjning är förknippad med en *sänkning* av smälttemperaturen.

Om vi utnyttjar Clapeyron-ekvationen på formen (M8.31), sida 228, kan vi med den i uppgiften givna informationen direkt beräkna tryckändringen som krävs.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{h_{\text{smält}}}{T v} = \frac{334 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{T \cdot -9.05 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}} \quad (\text{EQ 1.1})$$

Eftersom smältlinjen inte gör några våldsamma krumbukter någonstans kan vi inom det lilla temperaturintervallet mellan 0°C och -2°C approximera derivatan $\frac{dP}{dT}$ som konstant. Vi får då:

$$P = T \frac{-334 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{273 \cdot 9.05 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}} = \frac{668 \cdot 10^3}{273 \cdot 9.05 \cdot 10^{-5}} = 2.7 \cdot 10^7 \text{ Pa} \quad (\text{EQ 1.2})$$

Atmosfärstryck är ungefär $1.013 \cdot 10^5$ Pa, vilket är försumbart i förhållande till den nödvändiga tryckökningen, så vårt svar blir $P = 27\text{MPa}$.

2. (8.10 i tilläggskompendiet) Vad är den molära ångbildningsentalpin (ångbildningsentalpiteten) för kvicksilver vid 400K ?

Vi har fått givet *ångtrycket* vid två närliggande temperaturer. Ångtrycket är precis detsamma som mättnadstrycket, d.v.s. det tryck där ånga och vätska samexisterar vid en bestämd temperatur. Förångningslinjen, d.v.s. den linje i TP -diagrammet längs vilken ånga och vätska kan samexistera, är den linje som skiljer vätske- och gasfaserna åt i figur 8.7 på sida 229. Förhållandet mellan tryck och temperatur *längs denna linje* ges av Clapeyrons ekvation, som nu formuleras:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{h_{\text{förångning}}^{\text{mol}}}{T v_{\text{mol}}} \quad h_{\text{förångning}}^{\text{mol}} = T v_{\text{mol}} \frac{dP}{dT} \quad (\text{EQ 2.1})$$

Även här kan vi approximera derivatan $\frac{dP}{dT}$ som konstant i det lilla tryck- och temperaturintervall som intresserar oss. Denna approximerade derivata kan vi lätt beräkna med informationen given i uppgiften.

Att ta fram förändringen i molär volym vid förångningen kräver ytterligare approximationer. Vi följer då Clausius och Clapeyrons tankegång och antar att:

- specifika volymen för kvicksilverånga är mycket större än för kvicksilver i vätskefas
- kvicksilverånga kan approximativt behandlas som en ideal gas

Vi kan då skriva:

$$\frac{dP}{dT} \frac{h_{\text{förångning}}^{\text{mol}}}{TV_{\text{ånga}}^{\text{mol}}} = \frac{h_{\text{förångning}}^{\text{mol}}}{T \frac{RT}{P}} \quad (\text{EQ 2.2})$$
$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{h_{\text{förångning}}^{\text{mol}}}{RT^2}$$

vilket är Clausius-Clapeyrons ekvation för förångningslinjen. Det enda vi nu behöver för att ta fram förångningsentalpin är ett värde på trycket vid 400°C, och för detta använder jag helt enkelt medelvärdet av trycken vid 399°C och 401°C, båda givna i uppgiften.

$$h_{\text{förångning}}^{\text{mol}} = \frac{RT^2 dP}{P dT} = \frac{8.31 \cdot 400^2}{144.5 + 131.7} \frac{144.5 - 131.7}{2} = 62 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (\text{EQ 2.3})$$

3. (8.11 i tilläggskompendiet) Bestäm massan av varje fas för 1 kg vatten vid trippelpunkten, då $V_{\text{ånga}} = 10^4 V_{\text{vätska}} = 10^4 V_{\text{is}}$!

Vid trippelpunkten för vatten gäller att is, vatten och ånga kan samexistera. Vi har givet att vi har lika stora volymer vätska som vatten, men volymen ånga är 10^4 gånger större än vätskevolymen. I termer av densiteterna för de olika faserna kan vi då skriva (vi sätter $V_{\text{is}} = V_{\text{vätska}} = V_1$):

$$V_1 \rho_{\text{vätska}} + V_1 \rho_{\text{is}} + 10^4 V_1 \rho_{\text{ånga}} = 1 \text{ kg} \quad (\text{EQ 3.1})$$

Genom att slå upp densiteterna för de olika faserna vid trippelpunkten kan vi lösa ut V_1 , och därmed beräkna massorna för de olika faserna m.h.a. ekvation 3.1. Ur tabell A1.1 (mättad ånga/vätska) och A1.5 (mättad is/ånga) får vi (avläs specifik volym vid 0.01°C och invertera):

is	916.8 kg / m ³
vätska	1000 kg / m ³
ånga	4.85 · 10 ⁻³ kg / m ³

Ur ekvation 3.1 får vi att massandelen vätska är lika med:

$$\begin{aligned} \frac{V_1 \text{ vätska}}{1} &= \frac{V_1 \text{ vätska}}{V_1 \text{ vätska} + V_1 \text{ is} + 10^4 V_1 \text{ ånga}} && \text{(EQ 3.2)} \\ &= \frac{\text{vätska}}{\text{vätska} + \text{is} + 10^4 \text{ ånga}} = \frac{1000}{1000 + 916.8 + 48.5} = 0.509 \end{aligned}$$

Motsvarande samband för de andra faserna ger oss följande svar:

Fas	Massa
Is	466g
Vatten	509g
Ånga	24.7g

4. (8.14 i tilläggskompendiet) Ett förslutet 15-liters-kärl innehållande 10kg vatten (vätska + ånga) värms sakta från 30°C. När vi lämnar det mättade tillståndet, kommer vi då ha vätska eller ånga? Ändras situationen om massan vatten i kärlet är 1kg?
-

Vi studerar här samexistensregionen mellan vätska och gas för vatten då vi höjer temperaturen och trycket samtidigt. Att både temperatur och tryck höjs då vi värmer behållaren kan man förstå med följande resonemang. Om vi värmer en kombination av mättat vatten och mättad ånga vid konstant tryck kommer temperaturen inte att höjas eftersom all tillförd värme går till att förångna vätskan. I vårt fall har vi dock hela systemet i ett slutet kärl, och en förångning av vätskan kommer då leda till att trycket höjs. Med höjt tryck ökar också förångningstemperaturen, och därmed kommer i vårt fall också temperaturen att öka. I sammanfattning: så länge vi har både vätska och gas i behållaren, kommer vi att höja både tryck och temperatur *längs förångningslinjen* i figur 8.7b.

För att lösa denna uppgift är det lämpligt att utnyttja tabellsamlingen. Vi börjar dock med att definiera *medel-specifika volymen* enligt:

$$\bar{v} = \frac{V}{m_{\text{tot}}} = \frac{15 \cdot 10^{-3}}{10} = 1.5 \frac{\text{l}}{\text{kg}} \quad \text{(EQ 4.1)}$$

Denna är i varje ögonblick relaterad till de specifika volymerna för vätska respektive gas m.h.a. av följande relation:

$$\begin{aligned} \bar{v} &= v_g x + v_v (1 - x) && \text{(EQ 4.2)} \\ x &= \frac{\bar{v} - v_v}{v_g - v_v} \end{aligned}$$

Variabeln x kallas *kvaliteten* och anger hur stor del av systemets massa som är i gasfas. I tabell A1.1 kan vi för olika temperaturer hitta de specifika volymerna för mättad ånga

och mättad vätska, och därmed i varje del av processen beräkna kvaliteten. Vid vår startpunkt, $T=30^{\circ}\text{C}$, har vi t.ex:

Temperatur, T	Tryck, P	Gasvolym, v_g	Vätskevolym, v_v	Kvalitet, x
30°C	4.246kPa	$32.89 \text{ m}^3/\text{kg}$	$0.001 \text{ m}^3/\text{kg}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$

d.v.s. vi har i princip bara vätska. Låt oss nu se vad som händer då vi höjer temperaturen.

Temperatur, T	Tryck, P	Gasvolym, v_g	Vätskevolym, v_v	Kvalitet, x
100°C	101.35kPa	$1.6729 \text{ m}^3/\text{kg}$	$0.001 044 \text{ m}^3/\text{kg}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$
200°C	1.5538MPa	$0.127 36 \text{ m}^3/\text{kg}$	$0.001 157 \text{ m}^3/\text{kg}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$
300°C	8.581MPa	$0.021 67 \text{ m}^3/\text{kg}$	$0.001 404 \text{ m}^3/\text{kg}$	$4.7 \cdot 10^{-3}$
310°C	9.856MPa	$0.018 35 \text{ m}^3/\text{kg}$	$0.001 447 \text{ m}^3/\text{kg}$	$3.1 \cdot 10^{-3}$
320°C	11.274MPa	$0.015488 \text{ m}^3/\text{kg}$	$0.001 499 \text{ m}^3/\text{kg}$	$7 \cdot 10^{-5}$
330°C	12.845kPa	$0.012 996 \text{ m}^3/\text{kg}$	$0.001 561 \text{ m}^3/\text{kg}$	$<0 !!$

Upp till 300°C ökar alltså andelen ånga stadigt om än långsamt, men därefter minskar den snabbt och vid 330°C måste vi ha lämnat det mättade tillståndet (eftersom kvaliteten blir negativ). Vi kan alltså konstatera att *allt vatten nu är i vätskefas*.

Om vi gör om beräkningarna av kvaliteten vid varje temperatur för fallet att vi bara har 1 kg vatten från början, vilket ger oss en medel-specifik volym $\bar{v} = 15 \frac{\text{l}}{\text{kg}}$, får vi:

Temperatur, T	Kvalitet, x
30°C	$4.26 \cdot 10^{-4}$
100°C	$1.16 \cdot 10^{-3}$
320°C	0.965
330°C	$x > 1 !!$

I detta fall ökar alltså andelen ånga hela tiden tills vi lämnat det mättade tillståndet, och vi kan dra slutsatsen att allt vatten förångats.

Räkneövning tretton i termodynamik, hösten 2000

Kritiska punkten, fasjämvikt (kapitel 8)

Jan Lagerwall

Om du upptäcker tryckfel eller har frågor om eller kommentarer till resonemangen, så är jag mycket tacksam om du meddelar mig på e-post: jpf@fy.chalmers.se

1. (8.8) Bestäm de kritiska konstanterna för Dietericis tillståndsekvation:

$$P(V - b) = RTe^{-\frac{a}{RTV}}$$

Vad menas ?

Ytterligare ett exempel på Mandls mindre lustiga vana att formulera uppgifter utan att ordentligt definiera vad uppgiften handlar om. Man frågar sig förmodligen vilken funktion Dietericis tillståndsekvation fyller, vilka de kritiska konstanterna är, och kanske även vem Dieterici var. Av ekvationens form kan vi åtminstone dra slutsatsen att den är en utveckling av allmänna gaslagen, i samma stil som van der Waals-ekvationen och virialexpansionen. Skall man få mer information får man slå upp ekvationen i någon lämplig bok, och då finner man att den är just en utveckling av van der Waals-ekvationen som lämpar sig för att beskriva molekyler nära de fysiska gränserna för systemet.

Med de kritiska konstanterna menar man *temperatur*, T_c , *tryck*, P_c , och *volym*, V_c , för ämnet vid den *kritiska punkten*. Uppgiften är alltså felformulerad eftersom de kritiska konstanterna inte hör till någon viss tillståndsekvation, utan till ett visst *ämne*. Vad vi skall göra är att hitta ett uttryck för de kritiska konstanterna *i termer av konstanterna a och b i tillståndsekvationen*.

Vem Dieterici var har jag tyvärr inte lyckats hitta någon information om.

Den kritiska punkten

Eftersom det är den kritiska punkten uppgiften handlar om är det lämpligt att utgå från vad som utmärker denna. Studera PV -diagrammet i figur 8.11, sida 236 i Mandl ! I vänster del av diagrammet, där volymen är liten, är ämnet i vätskefas, medan det i höger del är i gasfas, utmärkt av en stor volym. Om man följer isotermen T_1 från 100% överhettad ånga (den högra ändpunkten av T_1 -isotermen) till 100% omättad vätska (vänster, övre

ändpunkt av samma isoterm), så ser man att den passerar en region där trycket inte ändras, men volymen minskar stadigt. Detta är just den region där fasövergången sker, och här har vi en *samexistens* av ånga och vätska. Så länge bägge faser finns ändrar sig varken tryck eller temperatur.

Om vi höjer temperaturen och gör samma isoterma fasövergång vid den högre temperaturen T_2 ser vi i diagrammet att den isobar där mättad gas och vätska samexisterar har blivit mindre. Ju mer vi höjer temperaturen desto mindre blir skillnaden mellan vätskans och gasens specifika volym, och desto mindre blir därmed samexistensregionen. Till slut uppnår vi den *kritiska punkten* där de specifika volymerna för gas och vätska är precis lika stora. Eftersom gas och vätska har *exakt samma symmetri* finns det nu *inte längre någonting som skiljer de två faserna åt*, och vi kan inte längre tala om en fasövergång. Det är detta som gör vätske-fas-övergången så speciell. Smältlinjen mellan kristall och vätska *kan däremot aldrig sluta i en kritisk punkt* eftersom *symmetrierna för kristall och vätska är olika*. Det existerar inget sätt att gå kontinuerligt från en symmetri till en annan: i varje steg har en fas antingen den ena symmetrin eller den andra. Därför kommer smältningen av en kristall *alltid* innebära en diskontinuitet, om inte i någon annan parameter så åtminstone i symmetrin, och därför är faserna *alltid* särskiljbara. Någon kritisk punkt *kan inte existera på smältlinjen*. Mandl påstår att det råder tvivel om denna slutsats, men detta är inte sant. Hans sätt att diskutera en eventuell kritisk punkt på smältlinjen vittnar helt enkelt om att han tyvärr inte tycks behärska symmetriargumenten i fysiken särskilt väl.

Lösningen

Eftersom den kritiska punkten är den punkt där den horisontella samexistenslinjen för isotermerna i PV -diagrammet har krympt till noll, utmärks den kritiska isotermen av en *inflektionspunkt* i den kritiska punkten. Detta innebär att såväl första- som andraderivatan av trycket m.a.p. volymen är noll i den kritiska punkten. Denna observation är vår utgångspunkt när vi skall lösa uppgiften.

Vi löser ut trycket ur Dietericis tillståndsekvation och deriverar det m.a.p. volymen vid konstant temperatur. Därefter deriverar vi resultatet en gång till, och så sätter vi bägge derivator till noll. Därmed får vi det samband mellan de kritiska konstanterna T_c , P_c och V_c och ekvationskonstanterna a och b som vi söker. Låt oss börja med förstaderivatan.

(8.8) Bestäm de kritiska konstanterna för Dietericis tillståndsekvation:

$$\frac{P}{V}_T = - \left[\frac{RTe^{-\frac{a}{RTV}}}{V-b} \right]_T \quad (\text{EQ 1.1})$$

$$= RT \left[\frac{e^{-\frac{a}{RTV}} \frac{a}{RTV^2} (V-b) - e^{-\frac{a}{RTV}}}{(V-b)^2} \right] = \frac{RTe^{-\frac{a}{RTV}}}{(V-b)^2} \frac{a(V-b)}{RTV^2} - 1 = 0$$

$$a = \frac{RT_c V_c^2}{V_c - b}$$

där jag i sista steget införde de kritiska konstanterna i uttrycket.

Andraderivatan blir en aning bökigare. Jag utgår från sista formen av förstaderivatan i ekvation 1.1 och betraktar första bråket som en funktion, och andra som en annan:

$$\frac{\partial^2 P}{V^2}_T = RT \frac{e^{-\frac{a}{RTV}} \frac{a}{RTV^2} (V-b)^2 - e^{-\frac{a}{RTV}} 2(V-b)}{(V-b)^4} \frac{a(V-b)}{RTV^2} - 1 \quad (\text{EQ 1.2})$$

$$+ \frac{e^{-\frac{a}{RTV}}}{(V-b)^2} \frac{-2a(V-b)}{RTV^3} + \frac{a}{RTV^2}$$

$$= \frac{RTe^{-\frac{a}{RTV}}}{(V-b)^2} \left[\frac{a}{RTV^2} - \frac{2}{V-b} \right] \frac{a(V-b)}{RTV^2} - 1 + \frac{a}{RTV^2} - \frac{2a(V-b)}{RTV^3} = 0$$

$$\frac{a^2(V-b)}{R^2T^2V^4} - \frac{2a}{RTV^2} + \frac{2}{V-b} - \frac{2a(V-b)}{RTV^3} = 0$$

Nu utnyttjar vi uttrycket för a som vi fann i ekvation 1.1 vilket förenklar resultatet i ekvation 1.2 väsentligt:

$$\begin{aligned} & \frac{\frac{RT_c V_c^2}{V_c - b} (V_c - b)}{R^2 T_c^2 V_c^4} - \frac{2 \frac{RT_c V_c^2}{V_c - b}}{RT_c V_c^2} + \frac{2}{V_c - b} - \frac{2 \frac{RT_c V_c^2}{V_c - b} (V_c - b)}{RT_c V_c^3} \\ &= \frac{1}{V_c - b} - \frac{2}{V_c} = \frac{2b - V_c}{V_c (V_c - b)} = 0 \\ & b = \frac{V_c}{2} \end{aligned} \tag{EQ 1.3}$$

Nu har vi uttryckt för bägge Dieterici-konstanter i termer av de kritiska konstanterna, och därur får vi:

$$\begin{aligned} V_c &= 2b \\ T_c &= \frac{a(V_c - b)}{RV_c^2} = \frac{a(2b - b)}{4Rb^2} = \frac{a}{4Rb} \\ P_c &= \frac{RT_c e^{-\frac{a}{RT_c V_c}}}{V_c - b} = \frac{R \frac{a}{4Rb} e^{-\frac{a}{R \frac{a}{4Rb} 2b}}}{2b - b} = \frac{a}{4b^2 e^2} \end{aligned} \tag{EQ 1.4}$$

2. (8.13 i tilläggskompendiet) Vilken volymsandel vätska krävs i ett kärl innehållande mättat vatten (ånga + vätska) vid trycket 100kPa, om vi vill värma det så att vattnet går igenom kritiska punkten ?
-

Så länge vattnet är mättat, d.v.s. så länge vi kan ha samexistens mellan vätska och ånga, så kan vi skriva den totala volymen för systemet som:

$$V_{\text{tot}} = m_{\text{tot}} [(1 - x) v_v + x v_g] \tag{EQ 2.1}$$

där m_{tot} är vattnets totala massa och variabeln x liksom förut står för *kvaliteten*, d.v.s. andelen gas i systemet. Vid den kritiska punkten, å andra sidan, gäller ju att specifika volymen för gas är precis lika med den för vätska, så där kan vi skriva:

$$V_{\text{tot}} = m_{\text{tot}} v_c \tag{EQ 2.2}$$

Eftersom kärlet är slutet ("rigid" får tolkas som att det både är slutet och att volymen inte kan ändras) är den totala volymen konstant under hela processen, så om vår uppvärmning skall passera kritiska punkten måste ekvationer 2.1 och 2.2 ge samma värde, d.v.s.:

$$(1-x) v_v + x v_g = v_c \quad (\text{EQ 2.3})$$

$$x = \frac{v_c - v_v}{v_g - v_v}$$

Eftersom vi är intresserade av andelen vätska i begynnelsestillståndet, sätter vi in värden på v_v och v_g hämtade från tabell A1.1 (mättad ånga/vätska) för trycket 100kPa. Även v_c , specifika volymen vid kritiska punkten ($T_c = 374.14^\circ\text{C}$ och $P_c = 22.09\text{MPa}$), finner vi i denna tabell. Därmed får vi:

$$x_{\text{start}} = \frac{0.003155 - 0.001043}{1.6940 - 0.001043} = 1.248 \cdot 10^{-3} \quad (\text{EQ 2.4})$$

Volymandelen vätska i startögonblicket får vi genom att skriva:

$$\frac{V_v^{\text{start}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{(1-x_{\text{start}}) v_v^{\text{start}}}{(1-x_{\text{start}}) v_v^{\text{start}} + x_{\text{start}} v_g^{\text{start}}} = 0.33 \quad (\text{EQ 2.5})$$

3. (8.16 i tilläggskompendiet) Ett kärl med volymen 30l, innehållande 4kg mättat vatten/vattenånga, värms upp. Då trycket kommit upp i 300kPa står locket inte längre emot trycket utan volymen ökar vid konstant tryck till 75l. Där stöter locket emot en fjäder vars fjäderkonstant är 360kN/m². Vi fortsätter tillföra värme tills trycket kommit upp i 7MPa. I vilket tillstånd befinner sig nu vattnet, och hur mycket arbete har vattnet uträttat på lock och fjäder ?
-

Systemet som denna uppgift behandlar är illustrerat i uppgiftskompendiet. Det är uppenbart tre olika steg i processen som vi måste behandla var för sig:

- **0-1** Det mättade vattnet värms vid konstant volym tills trycket är tillräckligt stort för att lyfta locket.
- **1-2** Trycket har kommit upp i 300kPa, och den fortsatta värmningen kommer nu resultera i en volymökning då locket lyfts. Trycket kommer dock vara konstant fram tills....
- **2-3** Locket träffar fjädern när volymen kommit upp i 75l. Den fortsatta expansionen som uppvärmningen kommer leda till sker samtidigt med både tryck- och temperaturökning.

Låt oss börja med att ta fram tillståndet för vattnet vid slutet av processen.

Vattnets tillstånd efter processens slut

Andelen ånga, x , kan vi lösa ut ur sambandet:

$$V_{\text{tot}} = m_{\text{tot}} [x v_g + (1-x) v_v] \quad (\text{EQ 3.1})$$

Den totala massan är angiven till 4kg, och den totala volymen är direkt angiven i steg 0-1 och i punkt 2. I punkt 3, som ju är den punkt vi är intresserade av, kan vi, eftersom vi känner fjäderkonstanten och kärlets tvärsnittsarea, räkna ut volymen utifrån trycket som råder i denna punkt. Vi måste helt enkelt ta reda på hur långt fjädern tryckts ihop i steg 2-3. Eftersom tvärsnittsarean A är 0.06m^2 blir kraften med vilken vattnet trycker upp locket, då trycket är 7MPa, lika med vid :

$$F_3 = P_3 A = 7 \cdot 10^6 \cdot 0.06 = 420\text{kN} \quad (\text{EQ 3.2})$$

Av detta går $300 \cdot 10^3 \cdot 0.06 = 18\text{kN}$ till att hålla upp locket (dess vikt motsvarar ett tryck på 300kPa), så fjäderlängdens minskning y får vi ur:

$$F_{\text{fjäder}} = (420 - 18) \cdot 10^3 = 360 \cdot 10^3 \quad y \quad (\text{EQ 3.3})$$
$$y = \frac{402}{360} = 1.117\text{m}$$

Följaktligen måste volymen i punkt 3 bli:

$$V_3 = V_2 + A \cdot y = 75 \cdot 10^{-3} + 0.06 \cdot 1.117 = 0.142\text{m}^3 \quad (\text{EQ 3.4})$$

Låt oss undersöka om vattnet i punkt 3 är mättat genom att sätta in vår uträknade totala volym, och de specifika volymerna för mättad vätska och ånga från tabell A1.1, i ekvation 3.1:

$$V_3 = 0.142 = m_{\text{tot}} [x v_g^{\text{mättnad}}(7\text{MPa}) + (1-x) v_v^{\text{mättnad}}(7\text{MPa})] \quad (\text{EQ 3.5})$$
$$= 4 [x \cdot 0.02737 + (1-x) \cdot 0.001351]$$
$$x = \frac{0.142}{4} - 0.001351 \cdot \frac{1}{0.02737 - 0.001351} = 1.31 > 1$$

Eftersom x är större än 1 kan vi dra slutsatsen att vattnet inte längre är mättat, utan allt vatten i punkt 3 måste vara i gasfas. Då vi vet den specifika volymen och trycket i detta steg, kan vi m.h.a. en mindre interpolation finna temperaturen hos ångan. Ur tabell A1.3 för överhettad ånga, får vi:

Tryck	Specifik volym	Temperatur
7Mpa	0.03524m ³ /kg	350°C
7Mpa	0.03993m ³ /kg	400°C

Vi antar att specifika volymen följer ett linjärt samband med temperaturen, $v = kT + m$, och löser m.h.a. ovanstående tabellvärden ut värden på k och m . Då kan vi teckna ett uttryck för specifika volymen där bara temperaturen är obekant, och ur detta löser vi temperaturen:

$$v = \frac{V_3}{m} = \frac{0.142}{4} = 9.38 \cdot 10^{-5} \quad T_3 + 2.41 \cdot 10^{-3} \quad (\text{EQ 3.6})$$
$$T_3 = \frac{0.142}{4} - 2.41 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{9.38 \cdot 10^{-5}} = 352.8^\circ\text{C}$$

där jag satt in värdena $k = 9.38 \cdot 10^{-5}$ och $m = 2.41 \cdot 10^{-3}$ som jag fått ur den linjära interpolationen.

Alltså: vattnets tillstånd efter processen är:

- Överhettad ånga
- $P = 7\text{MPa}$
- $T = 353^\circ\text{C}$

Arbetet som vattnet utför

Under steg **0-1** utförs inget arbete eftersom volymen här är konstant. I de två andra stegen utförs dock i båda fall arbete. Låt oss studera ett steg i taget.

Steg **1-2**

Under detta steg är trycket konstant, så arbetet beräknas enkelt till:

$$W_{1-2} = P_1 \cdot (V_2 - V_1) = 300 \cdot 10^3 \cdot (75 - 30) \cdot 10^{-3} = 13.5\text{kJ} \quad (\text{EQ 3.7})$$

Steg **2-3**

Detta steg är inte fullt så enkelt att behandla, eftersom såväl tryck som volym ändras. Trycket är dock summan av trycken från locket tyngd och fjäderns tryck, och detta kan vi skriva:

$$P_{2-3} = P_2 + \frac{360 \cdot 10^3}{0.06} \quad y = P_2 + \frac{360 \cdot 10^3}{0.06} \cdot \frac{(V - V_2)}{0.06} \quad (\text{EQ 3.8})$$
$$= P_2 + 1 \cdot 10^8 \cdot (V - V_2)$$

Därmed kan vi teckna arbetet i detta steg som:

$$W_{2-3} = \int_{V_2}^{V_3} P_{2-3} dV = \int_{V_2}^{V_3} [P_2 + 1 \cdot 10^8 \cdot (V - V_2)] dV \quad (\text{EQ 3.9})$$
$$= P_2 \int_{V_2}^{V_3} dV + 1 \cdot 10^8 \left[\int_{V_2}^{V_3} V dV - V_2 \int_{V_2}^{V_3} dV \right]$$
$$= P_2 \cdot (V_3 - V_2) + 1 \cdot 10^8 \left[\frac{1}{2} (V_3^2 - V_2^2) - V_2 (V_3 - V_2) \right]$$
$$= 3 \cdot 10^5 \cdot (0.142 - 0.075) + 1 \cdot 10^8 \left[\frac{1}{2} (0.142^2 - 0.075^2) - 0.075 (0.142 - 0.075) \right]$$
$$= 244.6\text{kJ}$$

Summerar vi arbetena från processens olika steg får vi alltså:

$$W_{\text{tot}} = 0 + 13.5 + 244.6 = 258 \text{ kJ} \quad (\text{EQ 3.10})$$

Räkneövning fjorton i termodynamik, hösten 2000

Svartkroppsstrålning (kapitel 10)

Jan Lagerwall

Om du upptäcker tryckfel eller har frågor om eller kommentarer till resonemangen, så är jag mycket tacksam om du meddelar mig på e-post: jpf@fy.chalmers.se

1. (10.10 i tilläggskompendiet) Finn ett ungefärligt uttryck för jordens jämviktstemperatur baserat på diverse astronomiska data och antagandet att både solen och jorden kan betraktas som svartkroppsstrålare ! Beräkna värdet numeriskt !

Den av solen utstrålade effekten ges av Stefan¹ – Boltzmanns lag (d.v.s. effekten per ytenhet för en svartkroppsstrålare, se fotnoten på sida 253 i Mandl)

$$\frac{\partial P}{\partial A} = \sigma T^4 \text{ W/m}^2 \quad (\text{EQ 1.1})$$

multipliserad med solens klotyta:

$$P_0 = \sigma T_s^4 \cdot 4\pi R^2 \text{ W} \quad (\text{EQ 1.2})$$

där T_s är solens temperatur och R dess radie. Jorden befinner sig på avståndet $L = 1.5 \cdot 10^{13}$ m från solen, och vid detta avstånd är energitätheten per ytenhet för solstrålningen:

$$\overline{P}_L = P_0 \cdot \frac{1}{4\pi L^2} = \sigma T_s^4 \cdot \frac{R^2}{L^2} \text{ W/m}^2 \quad (\text{EQ 1.3})$$

(effekten har ju spridits sfäriskt).

Eftersom endast halva jordytan kan ta upp solstrålningen får vi den mottagna effekten till²:

1. Ludwig Boltzmann känner ni väl till vid det här laget, men kanske inte Josef Stefan. Han var en österrikisk fysiker, verksam i Wien, som är mest känd just för sitt arbete på värmestrålning. Josef Stefan levde 1835 till 1893.
2. Observera att det är jordens tvärsnittsarea som skall multipliceras med effekten per ytenhet, eftersom vi antagit L konstant. Mitt misstag i första versionen av detta manus var att ta halva jordens klotyta, och gör jag det måste jag också ta hänsyn till att avståndet till solen varierar.

$$P_i = \sigma T_s^4 \cdot \frac{R^2}{L^2} \cdot \pi r^2 \quad \text{W} \quad (\text{EQ 1.4})$$

Då jorden är i jämvikt måste den mottagna effekten P_i vara precis lika med den från jorden utstrålade effekten P_e (e för "emitterad"). Eftersom även jorden kan betraktas som en svartkroppsstrålare leder detta till:

$$P_i = \sigma T_s^4 \cdot \frac{R^2}{L^2} \cdot \pi r^2 = P_e = \sigma T_j^4 \cdot 4\pi r^2 \quad (\text{EQ 1.5})$$
$$\Rightarrow T_j = \left(T_s^4 \cdot \frac{R^2}{L^2} \cdot \frac{1}{4} \right)^{1/4} = T_s \sqrt{\frac{R}{2L}}$$

Numeriskt blir temperaturen ungefär:

$$T_j = 5500 \sqrt{\frac{7 \cdot 10^{10}}{2 \cdot 1.5 \cdot 10^{13}}} = 266 \text{K} \quad (\text{EQ 1.6})$$

2. (10.6 i tilläggskompendiet) Visa att en glödlampas ljusutbyte, d.v.s. andelen av det utsända ljuset som är synligt för människor, ökar om temperaturen höjs !
-

Förutsättningen för denna uppgift är att vi kan behandla en glödlampa som en svartkropp. Att en glödlampa, liksom solen, kan betraktas som en perfekt svart kropp är kanske inte självklart: ingen av dessa kroppar är ju särskilt svarta. Definitionen på en perfekt svart kropp är att all strålning som träffar den skall absorberas. Detta innebär att, om inte kroppen *själv* strålar ut ljus, så blir den svart (inget ljus *reflekteras*). Eftersom värmeinstrålningen vid absoluta nollpunkten är noll, är alltså en alternativ definition, som kanske är tydligare, att *en svartkropp vid absoluta nollpunkten är helt svart*. Detta skulle stämma väl för solen. För glödlampen skulle det knappast stämma – en avstängd glödlampa är ju inte svart – men vi kan fortfarande räkna på dess utsända ljus, som ju är värmeinstrålning, som om det kom från en svartkropp.

Två ekvationer ur Mandl utgör vår utgångspunkt när vi attackerar denna uppgift. Dels använder vi uttrycket för energitätheten inom ett litet frekvensintervall, hämtad ur Mandl på sida 250:

$$u(\omega, T)d\omega = \frac{\hbar^3 \omega^3 d\omega}{\pi^2 c^3 [e^{\beta \hbar \omega} - 1]} \quad \text{J/m}^3 \quad (\text{EQ 2.1})$$

och dels den variant¹ av Stefan – Boltzmanns lag som talar om hur stor den *totala* energitätheten i en svartkropp är (Mandl, sida 253):

1. I Mandl anges Stefan – Boltzmanns lag vara ekvation 2.2, men tittar man i ett uppslagsverk så är det faktiskt 2.1 som kallas så. I Physics Handbook har ekvation 2.2 bara titeln "Total energy density". Skillnaden mellan uttrycken är bara en faktor fyra genom ljushastigheten, så praktiskt har det liten betydelse.

$$u(T) = aT^4 \text{ J/m}^3 \quad (\text{EQ 2.2})$$

Taktiken för uppgiften är att ta fram ett uttryck för andelen synligt ljus, derivera detta m.a.p. temperaturen, och kontrollera att denna derivata är positiv. Den totala energitätheten ges direkt av Stefan – Boltzmanns lag, medan energin som finns i det synliga ljuset fås genom att integrera ekvation 2.1 över den synliga delen av spektret:

$$u_{\text{synligt}} = \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\hbar^3 \omega^3 d\omega}{\pi^2 c^3 [e^{\beta \hbar \omega} - 1]} = \frac{\hbar^3}{\pi^2 c^3} I \text{ J/m}^3 \quad (\text{EQ 2.3})$$

Här är $\omega_1 \approx 2.3 \cdot 10^{15}$ Hz och $\omega_2 \approx 4.6 \cdot 10^{15}$ Hz den lägsta respektive högsta frekvens det mänskliga ögat kan uppfatta¹. Integralen I är ingen baggis att lösa, utan vi får börja med att approximera den något. Eftersom exponenten i nämnaren, $\beta \hbar \omega$, är av storleksordningen 10^2 (där jag antagit att glödlampstemperaturen ligger i storleksordningen 10^2 K) inom vårt integrationsintervall, kan vi dra slutsatsen att ettan är försumbar. Då får vi det något enklare uttrycket:

$$I \approx \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta \hbar \omega}} = \left[\begin{array}{ll} x = \beta \hbar \omega & d\omega = \frac{dx}{\beta \hbar} \\ \omega = \frac{x}{\beta \hbar} & \omega = \omega_n \Rightarrow x_n = \beta \hbar \omega_n \end{array} \right] = \frac{1}{\beta^4 \hbar^4} \int_{x_1}^{x_2} \frac{x^3 dx}{e^x} = \frac{1}{\beta^4 \hbar^4} I_2 \quad (\text{EQ 2.4})$$

Integralen I_2 kan vi slå upp bland de obestämda integralerna i Beta, och får då:

$$I_2 = [e^{-x} \cdot \{-x^3 - 3x^2 - 6x - 6\}]_{x_1}^{x_2} \quad (\text{EQ 2.5})$$

Innan vi går vidare med ekvation 2.5 kan det vara värt att gå tillbaka till “start” ett tag, och se vart vi egentligen kommit. Den energiandel vi söker kan vi nu teckna som (kombinera ekvationer 2.2, ekvationer 2.3 och ekvationer 2.4):

$$\frac{E_{\text{synlig}}}{E_{\text{total}}} = \frac{\hbar^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\beta^4 \hbar^4} \frac{1}{aT^4} I_2 = \text{konstant} \cdot I_2 \quad (\text{EQ 2.6})$$

d.v.s. allt temperaturberoende finns i I_2 . Eftersom konstanten är större än noll innebär det att tecknet på temperaturderivatan av I_2 ger tecknet på den derivata vi söker. Vi behöver alltså derivera I_2 m.a.p. temperaturen, och för att förenkla uttrycken något, definierar

jag $\hbar \omega_1 = E_1$ och $\hbar \omega_2 = E_2$. Då får vi (kom ihåg att $x_n = \beta \hbar \omega_n = \frac{E_n}{kT}$):

1. Gränshfrekvenserna för det synliga spektret är inte så lätta att komma ihåg. Betydligt enklare är att minnas att spektret i våglängdstermer sträcker sig ungefär mellan 400nm och 800nm. Motsvarande vinkelfrekvenser fås då ur $\omega = (2\pi c)/\lambda$.

$$I_2 = e^{-\frac{E_2}{kT}} \cdot \left\{ -\left(\frac{E_2}{kT}\right)^3 - 3\left(\frac{E_2}{kT}\right)^2 - 6\frac{E_2}{kT} - 6 \right\} \quad (\text{EQ 2.7})$$
$$- e^{-\frac{E_1}{kT}} \cdot \left\{ -\left(\frac{E_1}{kT}\right)^3 - 3\left(\frac{E_1}{kT}\right)^2 - 6\frac{E_1}{kT} - 6 \right\}$$

De två termerna i ekvation 2.7 är identiska sånär som på energivärdena, så för att derivera uttrycket räcker det att derivera en generell sådan term:

$$\frac{d}{dT} \left(e^{-\frac{E}{kT}} \cdot \left\{ -\frac{E^3}{k^3 T^3} - 3\frac{E^2}{k^2 T^2} - 6\frac{E}{kT} - 6 \right\} \right) \quad (\text{EQ 2.8})$$
$$= e^{-\frac{E}{kT}} \cdot \frac{E}{kT^2} \cdot \left(-\frac{E^3}{k^3 T^3} - 3\frac{E^2}{k^2 T^2} - 6\frac{E}{kT} - 6 \right) + e^{-\frac{E}{kT}} \left(3\frac{E^3}{k^3 T^4} + 6\frac{E^2}{k^2 T^3} + 6\frac{E}{kT^2} \right)$$
$$= e^{-\frac{E}{kT}} \cdot \left[-\frac{E^4}{k^4 T^5} - 3\frac{E^3}{k^3 T^4} - 6\frac{E^2}{k^2 T^3} - 6\frac{E}{kT^2} + 3\frac{E^3}{k^3 T^4} + 6\frac{E^2}{k^2 T^3} + 6\frac{E}{kT^2} \right]$$
$$= e^{-\frac{E}{kT}} \cdot \left(-\frac{E^4}{k^4 T^5} \right)$$

Det blev ju faktiskt rätt trevligt till slut ! Derivatans av I_2 måste alltså bli:

$$\frac{dI_2}{dT} = \frac{1}{k^4 T^5} \left(E_1^4 e^{-\frac{E_1}{kT}} - E_2^4 e^{-\frac{E_2}{kT}} \right) = \frac{\hbar^4}{k^4 T^5} \left(\omega_1^4 e^{-\frac{\hbar\omega_1}{kT}} - \omega_2^4 e^{-\frac{\hbar\omega_2}{kT}} \right) \quad (\text{EQ 2.9})$$
$$= \frac{\hbar^4}{k^4 T^5} e^{-\frac{\hbar\omega_1}{kT}} \left(\omega_1^4 - \omega_2^4 e^{-\frac{\hbar\Delta\omega}{kT}} \right)$$

Faktorn framför parentesen i sista ledet är uppenbart större än noll. Parentesens tecken avgörs av förhållandet mellan ω_2^4 och exponentialtermen. Eftersom skillanden i frekvens, $\Delta\omega$, är:

$$\Delta\omega = (4.6 - 2.3) \cdot 10^{15} = 2.3 \cdot 10^{15} \quad (\text{EQ 2.10})$$

är storleksordningen på beloppet av exponenten, $\frac{\hbar\Delta\omega}{kT}$, 10^2 . Eftersom storleksord-

ningen av e^{-100} är 10^{-44} inser vi att $\omega_2^4 e^{-\frac{\hbar\Delta\omega}{kT}}$ måste vara mycket mindre än ω_1^4 , och vi kan alltså äntligen dra slutsatsen att ljusutbytet ökar om temperaturen ökar ! (Lång lösning på en kort uppgift....)

3. (10.8 i tilläggskompendiet) Hur många fotoner per volymsenhet innehåller den kosmiska bakgrundsstrålningen ?

Även denna uppgift handlar till stor del om krånglig matte snarare än fysik. Mandl har nämligen härlett ett uttryck för fotontätheten, ekvation (M10.12) på sida 250, och m.h.a. detta är vi endast en småkrånglig integral från lösningen:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\beta^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \quad (\text{EQ 3.1})$$

där jag i sista steget gjort variabelbytet $x = \beta \hbar \omega$. Den sista integralen i ekvation 3.1, som vi kan kalla för I_2 , liknar mycket den som Mandl löser i appendix A2, med den skillnaden att han har ω^3 i täljaren. Vi kan dock applicera samma lösningsmetod på vår integral. Vi börjar med att notera att:

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx} \quad (\text{EQ 3.2})$$

där den sista likheten återfinns i Beta om man inte kommer ihåg den. Vi får då:

$$I_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^\infty e^{-nx} x^2 dx = \left[\begin{array}{l} nx=y \\ dx=\frac{dy}{n} \end{array} \right] = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} \int_0^\infty e^{-y} y^2 dy = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} \cdot 2 \quad (\text{EQ 3.3})$$

där jag i sista ledet satt in värdet för integralen (också plockat ur Beta). En sista bläddring i Beta ger oss nu att summan konvergerar ungefär till värdet 1.2021, och vi får därmed:

$$n = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\beta^3 \hbar^3} \cdot 2 \cdot 1.2021 = 5.45 \cdot 10^8 m^{-3} \quad (\text{EQ 3.4})$$

Bakgrundsstrålningen innehåller alltså 545 fotoner per kubikcentimeter.

ÄN EN GÅNG, LYCKA TILL PÅ DUGGAN!!!!

Räkneövning femton i termodynamik, hösten 2000

Stor kanonisk fördelning (kapitel 11)

Jan Lagerwall

Om du upptäcker tryckfel eller har frågor om eller kommentarer till resonemangen, så är jag mycket tacksam om du meddelar mig på

e-post: jpf@fy.chalmers.se

1. (11.18 i tilläggskompendiet) Hur bör man behandla protonerna i det gasformiga inre av en stjärna (relativistisk / icke-relativistiskt, kvantmekaniskt / klassiskt) ?

Låt oss undersöka ett kriterium i taget, d.v.s. vi börjar undersöka om en klassisk beskrivning räcker eller om vi måste ta hänsyn till kvantmekaniska effekter, och därefter testar vi om vi klarar oss med en icke-relativistisk beskrivning.

Kvantmekanisk / klassisk beskrivning 1

I kapitel 11.4 har vi fått ett nytt kriterium, som passar oss bra i denna uppgift, för att avgöra om vi måste behandla ett problem kvantmekaniskt, eller om det räcker med klassiskt:

$$e^{-\beta\mu} \gg 1 \Leftrightarrow \text{Klassisk beskrivning OK} \quad (\text{EQ 1.1})$$

[Detta kriterium följer av villkoret att medelvärdet av alla tillståndsbesättningstal är mycket mindre än ett, $\bar{n}_i \ll 1$, vilket i kapitel 7.3 angavs som villkor för att en klassisk beskrivning är OK. Ekvation 1.1 är samma villkor omformulerat för fallen Fermi-Dirac eller Bose-Einstein-statistik (ekvation M11.26). Vi studerar protoner här, så denna omformulering passar bra.]

För att använda detta kriterium behöver vi dock ett uttryck på den kemiska potentialen, μ , och för detta ändamål slår vi upp kapitel 11.7. Här finner vi nämligen att den kemiska potentialen är relaterad till Helmholtz fria energi enligt:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} \quad (\text{EQ 1.2})$$

Kvarstår alltså att beräkna F och då använder vi oss av det generella uttrycket för Helmholtz fria energi för en ideal gas¹ (ekvation M7.22):

1. Att vi kan behandla protonerna som en idealgas framgår av uppgiftsformuleringen.

$$F = -NkT \ln \left\{ \frac{eV}{N} \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} Z_{int}(T) \right\} \quad (\text{EQ 1.3})$$

Eftersom protoner inte har några inre frihetsgrader får vi i vårt fall $Z_{int} = 1$.

Då vi nu kombinerar ekvationer 1.2 och 1.3 får vi därmed:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = kT \left[\ln \left\{ \frac{N}{Ve} \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{-3/2} \right\} + 1 \right] \quad (\text{EQ 1.4})$$

Vi sätter nu in den kemiska potentialen i kriteriet (ekvation 1.1):

$$e^{-\beta\mu} = e^{-\beta kT \left(\ln \left\{ \frac{N}{Ve} \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{-3/2} \right\} + 1 \right)} = \frac{Ve}{N} \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} + e^{-1} \quad (\text{EQ 1.5})$$

Protonens vilomassa anges i Mandl (sista uppslaget) vara $1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, temperaturen är enligt uppgiften lika med $T = 10^6 \text{ K}$ och protonkoncentrationen är $10^{30} \text{ protoner/m}^3$. Med dessa värden insatta i ekvation 1.5 får vi:

$$\frac{e}{10^{30}} \cdot \left(\frac{2\pi \cdot 1.67 \cdot 10^{-27} \cdot 1.381 \cdot 10^{-23} \cdot 1 \cdot 10^6}{6.626^2 \cdot 10^{-68}} \right)^{3/2} + e^{-1} \approx 5 \cdot 10^5 \gg 1 \quad (\text{EQ 1.6})$$

Vi kan alltså konstatera att vi *inte* behöver göra en kvantmekanisk beskrivning.

Kvantmekanisk / klassisk beskrivning 2

En kanske något smidigare väg för att komma fram till detta resultat är att plocka in definitionen av fermienergin från kapitel 11.5. Den kommer introduceras under torsdagens föreläsning, men i mycket korta ordalag så är fermienergin den högsta ockuperade energinivån för fermioner (elektroner, protoner, ...) vid absoluta nollpunkten. Vid mer normala temperaturer definierar fermienergin den energinivå, och därmed det tillstånd, för vilken besättningstalet¹ är precis 0.5. Ett uttryck för fermienergin ges av ekvation (M11.86), sida 288 i Mandl:

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{2m} \cdot \left(\frac{3}{8\pi} n \right)^{2/3} \quad (\text{EQ 1.7})$$

Sätter vi in protonens vilomassa och tätheten enligt uppgiftsspecifikationen i detta uttryck, får vi $\epsilon_F = 3.1610^{-21} \text{ J}$.

1. Besättningstalet för ett visst tillstånd är lika med sannolikheten för att en partikel befinner sig i tillståndet

Precis som vi i kapitel 6 definierade Einstein- och Debye-temperaturer som den relevanta energin dividerat med Boltzmanns konstant, kan vi nu definiera *Fermi-temperaturen* enligt:

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k} \quad (\text{EQ 1.8})$$

Vi har hittills stött på flera olika kriterier för att avgöra om en kvantmekanisk beskrivning behövs eller om en klassisk beskrivning duger. I och med införandet av fermitemperaturen får vi ytterligare ett: om systemets temperatur är mycket högre än fermitemperaturen, så är kvantmekaniska effekter försumbara (detta är, som du kanske redan märkt, samma sak som att säga att om den termiska energin är mycket högre än fermienergin så är kvantmekaniska effekter försumbara). I vårt fall blir fermitemperaturen, beräknad enligt ekvation 1.8, lika med 229K, vilket är väldigt mycket mindre än stjärnans temperatur. Vi kan alltså än en gång konstatera att vi inte behöver göra en kvantmekanisk beskrivning.

Relativistisk / icke-relativistisk beskrivning

Om relativistiska effekter skall vara av betydelse måste protonerna ha en hastighet i närheten av ljushastigheten. Då vi konstaterat att vi kan behandla systemet klassiskt gäller ekvipartitionsteoremet, och vi vet därmed att rörelseenergin per proton är $\frac{3}{2}kT$. Därur kan vi lösa partikelhastigheten enligt:

$$v = \sqrt{\frac{2E_{kin}}{m}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1.381 \cdot 10^{-23} \cdot 10^6}{1.67 \cdot 10^{-27}}} \approx 1.6 \cdot 10^5 \text{ m/s} \ll c \quad (\text{EQ 1.9})$$

Det är alltså långt kvar tills protonerna kommer i närheten av ljushastigheten, så vi kan med gott samvete behandla systemet icke-relativistiskt.

Svar

Protonerna kan behandlas klassiskt och icke-relativistiskt.

2. (11.16) Kan vi, i en studie av musklernas syreupptagningsförmåga, behandla syre som idealgas, oavsett om det är fritt eller bundet till myoglobin, och sedan beskriva systemet m.h.a. den stora kanoniska fördelningen ?

I uppgiftsformuleringen har jag försökt komprimera ner den tämligen långa uppgiftstexten till pudelns kärna, så att säga. Att det är den stora kanoniska fördelningen som kommer in i uppgiften, beror på att antalet syremolekyler i myoglobinmolekylerna inte är konstant. M.a.o. är *den omgivande syrgasen vår energi- och partikelreservoar och myoglobinet avgränsar vårt system.* (Partiklarna i vårt system är dock bara syremolekyler, inte myoglobinmolekyler).

I *höger* graf (observera att graferna är omkastade relativt beskrivningen i uppgiftstexten) visas mättnadsgraden (funktionen f) för myoglobin, d.v.s. andelen myoglobinmolekyler som bundit en syremolekyl. Denna är precis lika med sannolikheten för att en enda syremolekyl skall bindas av en myoglobinmolekyl (antalet myoglobin med syre är ju precis lika med totala antalet myoglobinmolekyler N gånger sannolikheten att syre binds till myoglobin).

Den stora kanoniska fördelningen används alltså när såväl partikelantalet som energin kan variera. Sannolikheten för att systemet skall vara i ett särskilt tillstånd R , karakteriserat dels av att *antalet partiklar i systemet är N* , och dels av att *systemets totala energi är E_{NR}* , ges av (kombinera Mandls ekvationer M11.13 och M11.14, se sida 265):

$$P_{NR} = \frac{e^{\beta(\mu N - E_{NR})}}{\sum_{nr} e^{\beta(\mu n - E_{nr})}} \quad (\text{EQ 2.1})$$

Jag har här valt något annorlunda beteckningar än Mandl, helt enkelt för att tydligt skilja på vilka variabler vi summerar över, och vilka som är fixa. I nämnaren i ekvation 2.1 förekommer den *stora kanoniska tillståndssumman*, och här summerar vi *över alla tänkbara partikelantal*, d.v.s. variabeln n kan anta alla värden mellan noll och det maximala tänkbara antalet partiklar i systemet¹, och *över alla kombinationer*, identifierade med variabeln r , av *enpartikeltillstånd* som kan tänkas då systemet har n partiklar. Med andra ord kan vi skriva ekvation 2.1 något mer explicit på följande sätt:

$$P_{NR} = \frac{e^{\beta(\mu N - E_{NR})}}{\sum_{n=0}^{N_{max}} \sum_r e^{\beta(\mu n - E_{nr})}} = \frac{e^{\beta(\mu N - E_{NR})}}{\sum_{n=0}^{N_{max}} e^{\beta\mu n} \sum_r e^{-\beta E_{nr}}} = \frac{e^{\beta(\mu N - E_{NR})}}{\sum_{n=0}^{N_{max}} e^{\beta\mu n} Z(n)} \quad (\text{EQ 2.2})$$

där $Z(n)$ är den vanliga kanoniska tillståndssumman för ett system bestående av n partiklar. I avsnittet om den stora kanoniska fördelningen i Physics Handbook ser du ungefär samma former på tillståndssumman och sannolikheten, även om de skulle kunna behöva lite mer förklaringar än vad som finns i åtminstone min upplaga (exempelvis är oändlighetstecknet som övre summationsgräns i n -summan en förenkling som inte alltid är korrekt – se fotnoten här nedan).

I vårt fall avgränsas systemet av en myoglobinmolekyl som endast kan binda en syremolekyl. Därmed kan n endast vara ett eller noll och för vart och ett av dessa alternativ är systemets tillstånd helt väldefinierat, d.v.s. variablerna r och R blir överflödiga. Sannolikheten för att ett syre är bundet av en myoglobinmolekyl blir därmed:

1. Om systemet rymmer ett obegränsat antal partiklar är N_{max} lika med antalet partiklar i värme- och partikelreservoaren, vilket i praktiken kan sättas lika med oändligheten på det sätt som görs i Physics Handbook. Om antalet partiklar i systemet däremot är begränsat är N_{max} lika med antalet partiklar som utmärker ett mättat system.

$$p_1 = \frac{e^{\beta(\mu - E_1)}}{\sum_{n=0} e^{\beta\mu n} e^{-\beta E_n}} = \frac{e^{\beta(\mu + \epsilon)}}{e^0 e^0 + e^{\beta\mu} e^{\beta\epsilon}} = \frac{e^{\beta(\mu + \epsilon)}}{1 + e^{\beta(\mu + \epsilon)}} \quad (\text{EQ 2.3})$$

Jag har alltså satt energin för en icke-bunden syremolekyl till nollnivån, vilket leder till att energin för en bunden syremolekyl är $-\epsilon$.

[Resten av uppgiften är identisk med min första version av lösningen, så här följer en liten kommentar om ändringen. I första versionen motsvarades ekvation 2.1 av en kombination av ekvationer M11.22, M11.23 och M11.21:

$$p(n_1, n_2, \dots) = \prod_{i=1}^{\infty} \frac{e^{\beta(\mu - \epsilon_i)n_i}}{\sum_{n_i} e^{\beta(\mu - \epsilon_i)n_i}} \quad (\text{EQ 2.4})$$

Detta uttryck är också helt korrekt, och är smidigare då man studerar stora partikel- och energinivåantal. Dock handlar alla våra uppgifter om ett mycket litet antal partiklar, och ett litet antal energinivåer, och då är faktiskt den "ursprungligare" formen 2.1 enklare att hantera. Den har dessutom fördelen att den i princip är identisk med den form som återfinns i Physics Handbook, vilket man inte kan säga om ekvation 2.4.]

För att kunna beräkna denna sannolikhet behöver vi först och främst den kemiska potentialen μ för syremolekylerna i systemet. Liksom i förra uppgiften tar vi fram den m.h.a. uttrycket för Helmholtz fria energi för en ideal gas (syrgasen fick ju behandlas som idealgas):

$$F = -NkT \ln \left\{ \frac{eV}{N} \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} Z_{int}(T) \right\} \quad (\text{EQ 2.5})$$

Denna gång studerar vi en tvåatomig molekyl så vi måste ta hänsyn till att de inre frihetsgraderna bidrar till Helmholtz fria energi, d.v.s. Z_{int} är inte lika med ett. Utför vi deriveringen för att beräkna kemiska potentialen, får vi nu:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = kT \left[\ln \left\{ \frac{N}{Ve} \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right\} - \ln Z_{int} + 1 \right] \quad (\text{EQ 2.6})$$

För att kunna säga något om Z_{int} , tillståndssumman svarande mot de inre frihetsgraderna, behöver vi gå tillbaka till slutet av kapitel 7.5, där vibrations- och rotationsexcitationer går igenom för olika gasmolekyler. För en symmetrisk diatomisk molekyl, vilket O_2 -molekylen är, kan vi läsa oss till att *inga vibrationsmoder är exciterade* nära rumstemperatur. Eftersom temperaturerna för våra grafer är 10°C till 40°C kan vi alltså strunta i vibrationsmoderna. Rotationsmoderna för diatomiska molekyler är däremot normalt fullt exciterade vid rumstemperatur, och vi kan därför dra slutsatsen att $Z_{int} = Z_{rot}$.

En diatomisk gas har rotationsenerginivåer givna av (se Physics Handbook eller Mandl, uppgift 7.1):

$$\epsilon_r = \frac{\hbar^2}{2I} \cdot r(r+1) \quad (\text{EQ 2.7})$$

där I är tröghetsmomentet och r kan anta heltalsvärden större eller lika med noll. Tillståndssumman svarande mot dessa excitationer blir, för en *asymmetrisk* diatomisk molekyl, d.v.s. en molekyl *bestående av två icke-identiska atomer*:

$$Z_{rot}^{asym} = \sum_{r=0}^{\infty} (2r+1) \cdot e^{-\left(\frac{\hbar^2}{2IkT} \cdot r(r+1)\right)} \quad (\text{EQ 2.8})$$

där jag tagit hänsyn till att varje energinivå är $(2r+1)$ -faldigt degenererad. Eftersom vi vet att alla rotationsmoder är exciterade vid rumstemperatur, kan vi dra slutsatsen att

$$kT \gg \frac{\hbar^2}{2I} \cdot r(r+1) \quad (\text{EQ 2.9})$$

[Hade vi inte kommit ihåg att titta i kapitel 7.5 skulle vi också kunnat slå upp rotationstemperaturen för syre i Physics Handbook, och konstaterat att den är 2.09K, alltså *väldigt* mycket mindre än rumstemperatur.]

De olika energinivåerna hamnar då så tätt att vi med gott samvete kan låta summan i ekvation 2.8 gå över i en integral, och får:

$$\begin{aligned} Z_{rot}^{asym} &= \int_0^{\infty} \left((2r+1) \cdot e^{-\left(\frac{\hbar^2}{2IkT} \cdot r(r+1)\right)} \right) dr = \left[\begin{array}{l} x=r(r+1) \\ dx=(2r+1)dr \end{array} \right] \\ &= \int_0^{\infty} \left(e^{-\left(\frac{\hbar^2}{2IkT} \cdot x\right)} \right) dx = \frac{2IkT}{\hbar^2} \end{aligned} \quad (\text{EQ 2.10})$$

Med hjälp av ekvation 2.9 kan vi på vanligt manér definiera *rotationstemperaturen* utifrån rotationsenergierna:

$$\theta_r = \frac{\hbar^2}{2kI} \quad (\text{EQ 2.11})$$

varefter vi kan skriva rotationstillståndssumman:

$$Z_{rot}^{asym} = \frac{T}{\theta_r} \quad (\text{EQ 2.12})$$

I vårt fall studerar vi en O_2 -molekyl, som ju består av två identiska atomer, och därmed uppstår symmetrier i molekylvågfunktionerna som vi måste kompensera tillståndssumman för. Denna problematik diskuteras kortfattat i lösningstipset till uppgift 7.1 (sida 356-357 i Mandl) och där läser vi att modifikationen för höga temperaturer helt enkelt

innebär att vi delar Z_{rot}^{asym} med två. Därefter kan vi sätta in resultatet i ekvation 2.6 för att finna den kemiska potentialen:

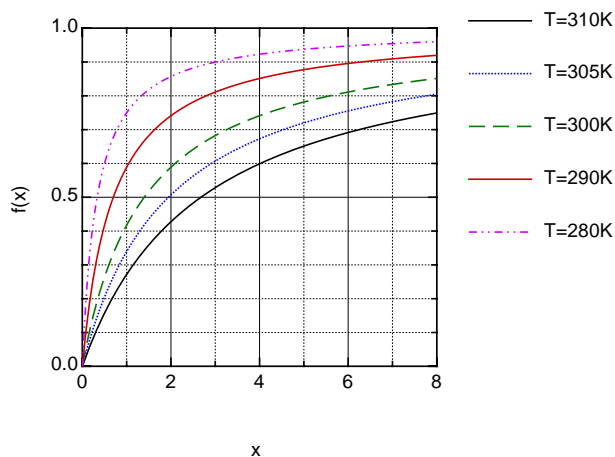
$$\begin{aligned}\mu &= kT \left[\ln \left\{ \frac{N}{Ve} \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{-3/2} \right\} - \ln \frac{T}{2\theta_r} + 1 \right] \\ &= kT \left[\ln \left\{ \frac{2N\theta_r}{VeT} \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{-3/2} \right\} + 1 \right] = kT [\ln(c \cdot (e \cdot c_{ref})^{-1}) + 1]\end{aligned}\tag{EQ 2.13}$$

där jag identifierat syrekoncentrationen som N/V och kallat allt övrigt i första termen för inversen av ec_{ref} (talet e gånger något slags referenskoncentration). Skälet till denna definition blir strax klart. Detta uttryck sätter vi nu in i ekvation 2.3 för att få sannolikheten för en bunden syremolekyl:

$$\begin{aligned}p(n_1=1) &= \frac{e^{\beta(kT[\ln(c \cdot (e \cdot c_{ref})^{-1}) + 1] + \epsilon)}}{1 + e^{\beta(kT[\ln(c \cdot (e \cdot c_{ref})^{-1}) + 1] + \epsilon)}} = \frac{\frac{c}{ec_{ref}} \cdot e^{\left(1 + \frac{\epsilon}{kT}\right)}}{1 + \frac{c}{ec_{ref}} \cdot e^{\left(1 + \frac{\epsilon}{kT}\right)}} \\ &= \frac{c}{c_{ref} \cdot e^{\left(\frac{\epsilon}{kT}\right)} + c}\end{aligned}\tag{EQ 2.14}$$

Om vi nu identifierar ekvation 2.14 med uttrycket f givet i figuren, ser vi att c är koncentrationen för myoglobin+syre (precis som sig bör, ty c är ju lika med N/V) medan

$c_{ref} \cdot e^{\left(\frac{\epsilon}{kT}\right)}$ är koncentrationen för myoglobin. Vi ser att ju större ϵ är, d.v.s. ju mer systemet kan sänka sin energi genom att en syremolekyl binds till myoglobin, desto lägre blir koncentrationen av ensamt myoglobin, vilket verkar rimligt. Vi ser också att denna koncentration ökar då temperaturen ökar, ty c_{ref} själv är proportionell mot $T^{5/2}$ och exponentialfaktorn ökar då T ökar. Detta leder till att f minskar, och det är också vad vi ser i figuren. Om vi plottar ekvation 2.14 med grovinjusterade värden på ϵ och c_{ref} får vi följande utseende:



FIGUR 1.

Ekvation 2.14 ritad vid ungefär de temperaturer som anges i uppgiftsfiguren.

Det verkar alltså som om vår modell fungerar hyfsat väl. För att ta fram ett värde på ε får vi först bestämma c_{ref} ur två olika punkter i den givna grafen. Låt oss t.ex. titta på temperaturerna $T = 10^\circ\text{C}$ och $T = 40^\circ\text{C}$, båda vid koncentrationen $c = 2$:

Temperatur	f - värde	$c_{ref} \cdot e^{-\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)} = \frac{2}{f} - 2$
10°C	0.9	0.222
40°C	0.4	3

Om delar de två resultaten med varandra, och åter igen plockar in temperaturberoendet i c_{ref} , får vi:

$$\frac{283^{5/2} e^{-\left(\frac{\varepsilon}{k \cdot 283}\right)}}{313^{5/2} e^{-\left(\frac{\varepsilon}{k \cdot 313}\right)}} = \frac{283^{5/2}}{313^{5/2}} e^{\frac{\varepsilon}{k} \left(\frac{1}{313} - \frac{1}{283}\right)} = \frac{0.222}{3} \quad (\text{EQ 2.15})$$

$$\Rightarrow \frac{\varepsilon}{k} \left(\frac{1}{313} - \frac{1}{283}\right) = \ln\left(\frac{0.222}{3} \cdot \frac{313^{5/2}}{283^{5/2}}\right)$$

$$\Rightarrow \varepsilon = \ln\left(\frac{0.222}{3} \cdot \frac{313^{5/2}}{283^{5/2}}\right) \cdot k \left(\frac{1}{313} - \frac{1}{283}\right)^{-1} = 9.6 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 0.6 \text{ eV}$$

vilket är precis vad facit anger. Därmed får vi känna oss nöjda.

Räkneövning sexton i termodynamik, hösten 2000

Fermigaser (kapitel 11)

Jan Lagerwall

Om du upptäcker tryckfel eller har frågor om eller kommentarer till resonemangen, så är jag mycket tacksam om du meddelar mig på e-post: jpf@fy.chalmers.se

1. (11.5) Bestäm trycket för en frielektrongas vid absoluta nollpunkten !

Eftersom vi studerar en frielektrongas är det Fermi-Dirac-statistik vi måste använda. Den stora kanoniska fördelningen är lämplig som beskrivning eftersom vi inte har något väl avgränsat system, utan vi tittar på en liten del av frielektrongasen. I avsnitt 11.7 härleds ett antal användbara termodynamiska samband för denna fördelning, och bland dessa finner vi vår utgångspunkt, ekvation M11.123:

$$P = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} \quad (\text{EQ 1.1})$$

Här är Ω den "stora potentialen". Detta är en generalisering av den fria energin för fallet att partikelantalet kan variera. Definitionen av den stora potentialen lyder:

$$\Omega = E - TS - \mu N = F - \mu N \quad (\text{EQ 1.2})$$

Detta innebär att derivatan i ekvation 1.1 kan skrivas:

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T - \mu \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu} \quad (\text{EQ 1.3})$$

[Eftersom Helmholtz fria energi, F , inte är definierad för variabelt partikelantal innehåller den inte μ , och därmed kan vi skippa indexet μ i första termen.]

Den andra termen i högerledet av ekvation 1.3 formulerar vi m.h.a. ekvation M11.85:

$$N = \frac{2}{3} \left[\frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \right] \varepsilon_F^{3/2} \quad (\text{EQ 1.4})$$

Denna ekvation talar om antalet elektroner i frielektrongasen, och bygger på att ett system beskrivet av Fermi-Dirac-statistik, vid absoluta nollpunkten har alla tillstånd upp till den s.k. *fermienergin*, ε_F , besatta. (Detta resonemang genomförs i avsnitt 11.5.) Vi söker volymsderivatan av ekvation 1.4, och denna blir ju helt enkelt:

(11.5) Bestäm trycket för en frielektrongas vid absoluta nollpunkten !

$$\frac{2}{3} \left[\frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \right] \epsilon_F^{3/2} \quad (\text{EQ 1.5})$$

När vi nu sätter in ekvation 1.5 i 1.3 tar vi dessutom hänsyn till att vi studerar elektrongasen vid absoluta nollpunkten. Vid denna temperatur är den kemiska potentialen, μ , precis lika med fermienergin (se avsnitt 11.5, ekvation M11.81), och därmed får vi:

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T - \frac{8\pi}{3h^3} (2m)^{3/2} \epsilon_F^{5/2} \quad (\text{EQ 1.6})$$

Nästa steg i vår väg mot frielektrongastrycket är alltså att ta reda på volymsderivatan av Helmholtz fria energi, F . För detta ändamål använder vi definitionen av F och får:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \quad (\text{EQ 1.7})$$

där det sista leddet följer av att vi studerar systemet vid absoluta nollpunkten, d.v.s. $T=0$.

Energien för frielektrongasen får vi genom att integrera energin per energinivå, gånger besättningstalet för energinivån, gånger tillståndstätheten, över alla möjliga energinivåer:

$$E = \int_0^\infty \epsilon \bar{n}(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (\text{EQ 1.8})$$

Vid absoluta nollpunkten blir denna integral lätt, ty då vet vi att besättningstalet är ett för alla tillstånd med energier upp till fermienergin, och alla tillstånd därutöver har besättningstalet noll (detta förhållande definierar fermienergin, se avsnitt 11.5). Tillståndstätheten finner vi på sida 284 (ekvation M11.76) och därmed får vi:

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{\epsilon_F} \epsilon \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{3/2} d\epsilon \\ &= \frac{8\pi V}{5h^3} (2m)^{3/2} \epsilon_F^{5/2} \end{aligned} \quad (\text{EQ 1.9})$$

Med hjälp av ekvation 1.9 kan vi enkelt teckna volymsderivatan av E , och därmed börjar vi närma oss ett slutligt uttryck för trycket för frielektrongasen:

$$\begin{aligned} P &= - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + \frac{8\pi}{3h^3} (2m)^{3/2} \epsilon_F^{5/2} = \frac{8\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon_F^{5/2} \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{5} \right) \\ &= \frac{16\pi}{15h^3} (2m)^{3/2} \epsilon_F^{5/2} \end{aligned} \quad (\text{EQ 1.10})$$

Nu sätter vi in uttrycket för fermienergin, givet av ekvation M11.86 på sida 288, och får:

$$\begin{aligned} P &= \frac{16\pi}{15h^3}(2m)^{3/2} \frac{h^5}{(2m)^{5/2}} \left(\frac{3}{8\pi} \frac{N}{V}\right)^{5/3} = \frac{16\pi}{15} \frac{h^2}{(2m)} \frac{3}{8\pi} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3} & \text{(EQ 1.11)} \\ &= \frac{1}{5} \frac{\hbar^2}{m} 4\pi^2 \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3} = \frac{1}{5} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{4^{3/2} \cdot \pi^3 \cdot 3}{8\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3} \\ &= \frac{\hbar^2}{5m} (\pi^2 \cdot 3)^{2/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3} \end{aligned}$$

Därmed är vi framme. Vi kan alltså konstatera att trycket ökar snabbt med stigande täthet av elektroner i materialet, vilket verkar rimligt.

2. (11.23 i tilläggskompendiet) Bestäm ^{a)} fermisfärens parametrar v_F , ϵ_F och T_F för ${}^3\text{He}$, betraktad som en gas av icke växelverkande fermioner, vid absoluta nollpunkten ! ^{b)} Bestäm värmekapaciteten vid låga temperaturer ($T \ll T_F$) och jämför med det experimentella resultatet $C = NkT$!
-

Fermisfären är en konstruktion i k -rummet som kan användas för att beskriva systemets tillstånd. Det är den sfär, centrerad i origo, som har radien $k = k_F = \frac{\sqrt{2m\epsilon_F}}{\hbar}$, där m är massan för fermionerna vi studerar och ϵ_F är fermienergin. Poängen med fermisfären är att den rymmer *precis alla translationstillstånd* då temperaturen är 0K. Det totala antalet tillstånd är dubbelt så stort, eftersom vi har två spintillstånd per translationstillstånd. Parametrarna T_F och v_F är helt enkelt temperaturen och translationshastigheten som svarar mot fermienergin ϵ_F , och är alltså egentligen inte kopplade till fermisfären på något speciellt vis.

[Observera att vi *inte* kommer arbeta med vågvektorn k i denna uppgift, så när jag framöver använder bokstaven k betecknar detta *Boltzmanns konstant*, och ingenting annat.]

${}^3\text{He}$ har, som vi kan läsa i uppgiftsformuleringen, kärnspinn 1/2 och är alltså en fermion. Detta beror på att atomkärnan har två protoner och en neutron, och atomen som helhet har dessutom två elektroner. Alla dessa elementarpartiklar är fermioner och har alltså kärnspinn 1/2. Det *totala* kärnspinn för atomen beror helt enkelt på om det totala antalet fermioner är udda eller jämnt, och eftersom det i vårt fall är udda blir spinn 1/2, och atomen är en fermion. Följaktligen använder vi *Fermi-Dirac-statistik* för att analysera ${}^3\text{He}$.

A: Fermienergin, fermitemperaturen och fermihastigheten

Utgångspunkten för uppgiften är uttrycket för fermienergin, givet på sida 288 i Mandl (ekvation M11.86):

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} \frac{N}{V}\right)^{2/3} \quad \text{(EQ 2.1)}$$

För att beräkna fermienergin behöver vi alltså ett uttryck för atomtätheten, N/V , och detta kan vi hämta ur densiteten, som är given i uppgiftsformuleringen. Vi har nämligen att:

$$\rho = \frac{N \cdot m_{^3\text{He}}}{V} \Rightarrow \frac{N}{V} = \frac{\rho}{m_{^3\text{He}}} \quad (\text{EQ 2.2})$$

Eftersom atomens massa i princip är lika med atomkärnans (elektronernas bidrag till massan är försumbart), och eftersom protoner och neutroner väger ungefär lika mycket, kan vi skriva:

$$m_{^3\text{He}} = 3 \cdot m_{\text{proton}} = 3 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \quad (\text{EQ 2.3})$$

Använder vi de två senaste resultaten i ekvation 2.1 får vi:

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{6m_{\text{proton}}} \left(\frac{3\rho}{8\pi^3 m_{\text{proton}}} \right)^{2/3} = 6.79 \cdot 10^{-23} \text{ J} = 0.42 \text{ meV} \quad (\text{EQ 2.4})$$

Fermitemperaturen och -hastigheten får vi nu ur fermienergin, på följande sätt:

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k} = 5.0 \text{ K} \quad (\text{EQ 2.5})$$

$$v_F = \sqrt{\frac{2\epsilon_F}{m_{^3\text{He}}}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 6.79 \cdot 10^{-23}}{3 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27}}} = 165 \text{ m/s} \quad (\text{EQ 2.6})$$

B: Värmekapaciteten vid låga temperaturer

Värmekapaciteten för frielektrongasen diskuteras i avsnitt 11.5.2. Eftersom våra ³He-atomer är fermioner, och de enligt uppgiften kan betraktas som en gas av icke-växelverkande partiklar, kan vi använda resultaten från detta avsnitt på vårt fall. Ekvation M11.95 ger direkt värmekapaciteten per partikel vid låga temperaturer, så vi får:

$$C_V = N \frac{\pi^2}{2} k \frac{T}{T_F} = NkT \cdot \frac{\pi^2}{2 \cdot 5} \approx NkT \quad (\text{EQ 2.7})$$

vilket överensstämmer med det experimentella resultatet angivet i uppgiften.

3. (11.24 i tilläggskompendiet) Bestäm ^{a)} fermitemperaturen för ledningselektronerna i natrium approximativt, och ^{b)} hur mycket ³He vi måste förånga i kontakt med ett prov om 100 cm³ natrium för att sänka dess temperatur från 1K till 0.3K !
-

Som vanligt i kapitel 11 betraktar vi ledningselektronerna i natrium som en gas av fria elektroner. Eftersom vi studerar absoluta nollpunkten vet vi att alla tillstånd upp till fermienergin är besatta, och att inga andra är det. Eftersom vårt system består av fermioner vet vi att det totala antalet besatta tillstånd måste vara precis lika med antalet elektroner (varje tillstånd kan ju rymma högst en elektron). Det var detta resonemang som gav oss ekvation 1.4, sambandet mellan fermienergin och antalet elektroner för frielektronergasen i dagens första uppgif, och vi kan därför använda exakt samma ekvation här:

$$N = \frac{2}{3} \left[\frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \right] \varepsilon_F^{3/2} \quad (\text{EQ 3.1})$$

A. Fermitemperaturen

Genom att lösa ut fermienergin ur ekvation 3.1 får vi den sökta fermitemperaturen, T_F , efter division med Boltzmanns konstant, k .

$$\varepsilon_F = \left(\frac{3N h^3}{2V 4\pi (2m)^{3/2}} \right)^{2/3} = \left(\frac{3N}{8V\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} = \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{8m} \quad (\text{EQ 3.2})$$

Vi behöver nu ett värde på elektrontätheten, N/V , och detta får vi med hjälp av densiteten och atomvikten för metallen, som båda är givna i uppgiften:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM \cdot 10^{-3}}{V} = \frac{N m_{\text{atom}} \cdot 10^{-3}}{N_a V} \Rightarrow \frac{N}{V} = \frac{N_a \rho}{m_{\text{atom}} \cdot 10^{-3}} \quad (\text{EQ 3.3})$$

[Molmassan M anger ju antalet gram (därav faktorn 10^3) per mol, och detta är exakt samma tal som den *atomära* massan i enheten u .]

Vi sätter in ekvation 3.3 i 3.2 och delar med Boltzmanns konstant, för att få fermitemperaturen:

$$\begin{aligned} T_F &= \left(\frac{3}{\pi} \frac{N_a \rho}{m_{\text{atom}} \cdot 10^{-3}} \right)^{2/3} \frac{h^2}{8mk} \\ &= \left(\frac{3}{\pi} \cdot \frac{6.02 \cdot 10^{23} \cdot 950}{23 \cdot 10^{-3}} \right)^{2/3} \frac{6.626^2 \cdot 10^{-68}}{8 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23}} \approx 36000 K \end{aligned} \quad (\text{EQ 3.4})$$

B: nödvändig mängd kylande ³He

Vi skall sänka temperaturen för ett 100cm³ natriumblock från 1K till 0.3K, och detta gör vi genom att bringa blocket i kontakt med flytande ³He vid temperaturen 0.3K. Vid

denna process kommer vi att förånga en del ³He, och frågan är hur mycket. Låt oss först se hur stor värme som måste ledas bort från natriumblocket:

$$Q = m_{Na} \int_1^{0.3} c_v dT = \rho_{Na} \cdot V_{Na} \int_1^{0.3} \frac{N_a \pi^2}{M} \frac{k T}{2 T_F} dT \quad (\text{EQ 3.5})$$

där jag i sista steget använt mig av uttrycket för frielektrongasens värmekapacitet som härleds i avsnitt 11.5.2 (ekvation M11.95, samma som låg till grund för ekvation 2.7). Alla värden på parametrarna i ekvation 3.5 är vid det här laget kända, så vi får:

$$\begin{aligned} Q &= \rho_{Na} \cdot V_{Na} \frac{N_a \pi^2}{M} \frac{k}{2 T_F} \left(\frac{0.09}{2} - \frac{1}{2} \right) \quad (\text{EQ 3.6}) \\ &= 950 \cdot 100 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{6.02 \cdot 10^{23} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot \pi^2}{2 \cdot 23 \cdot 10^{-3} \cdot 36000} (-0.445) = -0.0021 J \end{aligned}$$

I uppgiften står det att det åtgår 0.8J värme för att förånga 1cm³ med ³He, så den vid kylningen förångade mängden blir:

$$\frac{0.0021}{0.8} = 0.0026 \text{ cm}^3 \quad (\text{EQ 3.7})$$

Räkneövning sjutton i termodynamik, hösten 2000

Bosegaser (kapitel 11) samt repetition

Jan Lagerwall

Om du upptäcker tryckfel eller har frågor om eller kommentarer till resonemangen, så är jag mycket tacksam om du meddelar mig på e-post: jpf@fy.chalmers.se

Jag skulle verkligen uppskatta om du tar dig tid att fylla i en liten enkät om mina övningsmanus. Det är bara jag som läser enkätsvaren och skälet till att jag gjort enkäten är att jag vill ha lite konstruktiv feedback för att kunna göra manusen ännu bättre till nästa års F3-teknologer.

Du finner enkäten via min hemsida:

http://fy.chalmers.se/~jpf/teaching/stat_fys.html

1. (11.4) Vad är ^{a)} molära inre energin, ^{b)} molära entropin och ^{c)} trycket, av en ideal bosongas under kondensationstemperaturen ?

Under kondensationstemperaturen är en betydande mängd av gasens partiklar i det absoluta grundtillståndet, d.v.s. de har ingen som helst energi eller impuls. Dessa partiklar utgör en del av gasen som befinner sig i ett supraledande tillstånd. Eftersom deras energi är noll, bidrar de inte till energin vilket man tagit hänsyn till då den givna molära värmekapaciteten,

$$C_V^{\text{mol}} = 1.93R \frac{T}{T_c}^{3/2}, \quad T < T_c \quad (\text{EQ 1.1})$$

har härletts (se Mandl, sidor 295-296).

A. Inre energin

Att beräkna inre energin ur värmekapaciteten är i viss mån lite löjligt, eftersom ekvation 1.1 är beräknad just ur ett uttryck för inre energin. Vi kan med andra ord förvänta oss att vårt resonemang blir en baklängesvariant av resonemanget i den grå rutan på sida 296 i Mandl.

Eftersom vi studerar fallet konstant volym, har vi:

$$\begin{aligned} E^{\text{mol}} &= C_V^{\text{mol}} dT = \frac{1.93R}{T_c^{3/2}} T^{3/2} dT = \frac{2}{5} \frac{1.93RT^{5/2}}{T_c^{3/2}} \\ &= 0.772R \frac{T^{5/2}}{T_c^{3/2}} \end{aligned} \quad (\text{EQ 1.2})$$

Vi kan skriva om detta m.h.a. definitionen av kondensationstemperaturen, som följer av Mandls ekvation M11.100:

$$T_c = \frac{N}{2.61V}^{2/3} \frac{h^2}{2mk} \quad (\text{EQ 1.3})$$

Vi sätter in ekvation 1.3 i 1.2 och får:

$$\begin{aligned} E^{\text{mol}} &= 0.772R \frac{T^{5/2}}{\frac{N}{2.61V}^{2/3} \frac{h^2}{2mk}^{3/2}} \\ &= \frac{2.61}{Nh^3} (2)^{3/2} \frac{m^{3/2}}{k^{3/2}} \frac{0.772NkV}{T^{5/2}} \\ &= \frac{2.015}{(2)^{3/2}} \frac{Vm^{3/2}}{\hbar^3} (kT)^{5/2} = \frac{0.128Vm^{3/2}}{\hbar^3} (kT)^{5/2} \end{aligned} \quad (\text{EQ 1.4})$$

Jämför vi våra resultat med den grå rutan på sida 296 ser vi att de stämmer bra, även om motsvarigheten till ekvation 1.4 där är skriven i termer av en bestämd integral.

B: Entropin

Även här utgår vi från de gamla vanliga relationerna mellan våra olika termodynamiska storheter. Vi har ju att:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dE}{T} \quad (\text{EQ 1.5})$$

där den senare likheten följer av att inget arbete utträttas i det fall vi studerar. Alltså får vi:

$$\begin{aligned} S^{\text{mol}} &= dS^{\text{mol}} = \frac{dE^{\text{mol}}}{T} = \frac{5}{2} \frac{0.128Vm^{3/2}}{\hbar^3} k^{5/2} T^{1/2} dT \\ &= \frac{5}{3} \frac{0.128Vm^{3/2}}{\hbar^3} k^{5/2} T^{3/2} = \frac{5E^{\text{mol}}}{3T} \end{aligned} \quad (\text{EQ 1.6})$$

C: Trycket

För att beräkna trycket använder vi oss lämpligen av de generella termodynamiska relationer som härleddes för den stora kanoniska fördelningen i avsnitt 11.7. På sida 301 finner vi att:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, \mu} \quad (\text{EQ 1.7})$$

där F är den stora termodynamiska potentialen som i sin tur är definierad genom

$$F = E - \mu N \quad (\text{EQ 1.8})$$

Den andra termen i ekvation 1.8 kommer inte ge något bidrag till trycket. Under kondensationstemperaturen kan vi nämligen se systemet som uppdelat i två delar: en del som befinner sig i absoluta grundtillståndet och därmed inte bidrar till trycket (impulsen är noll – se sida 295 i Mandl), och en del som befinner sig strax ovanför grundtillståndet men har kemiska potentialen $\mu = 0$ (rättare sagt så är μ *extremt nära* noll men vi kan räkna som om den vore noll, se sida 294 i Mandl).

För att kunna använda våra tidigare resultat väljer vi att studera en mol av systemet. Trycket är ju *intensivt*, så det måste vara lika stort i varje delmängd. Därmed får vi:

$$\begin{aligned} P &= - \left(\frac{\partial F^{\text{mol}}}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial E^{\text{mol}}}{\partial V} \right)_T - T \left(\frac{\partial S^{\text{mol}}}{\partial V} \right)_T \\ &= - \left(\frac{\partial E^{\text{mol}}}{\partial V} \right)_T + \frac{5}{3} \left(\frac{\partial E^{\text{mol}}}{\partial V} \right)_T = \frac{2}{3} \left(\frac{\partial E^{\text{mol}}}{\partial V} \right)_T = \frac{0.085 m^{3/2}}{\hbar^3} (kT)^{5/2} \end{aligned} \quad (\text{EQ 1.9})$$

där jag utnyttjat vårt tidigare resultat ekvation 1.6.

2. Två homogena metallblock av aluminium, vardera med volymen 1dm^3 , har från början temperaturen 100°C respektive 0°C . Vad är maximala arbetet som kan erhållas om man låter metallblocken anta omgivningens temperatur som är 25°C ? (Uppgift från gammal termodynamiktenta.)
-

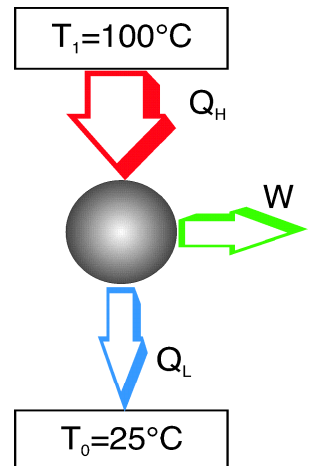
Jag har valt denna uppgift eftersom den liknar de två uppgifter som skapade störst problem på årets bägge duggor (ölkylningen och bestämningen av maximala arbetet vid kylningen av en kropp). Liksom i dessa båda uppgifter är det viktigt att ta hänsyn till att *endast omgivningen temperatur är konstant under processen*, d.v.s. kropparnas temperatur ändras.

Vi studerar ett aluminiumblock i taget och ser vad det maximala arbetet från varje block blir. Därefter summerar vi resultaten.

A: Blocket vid 100°C (block 1)

Observera att temperaturerna T_1 och T_2 i uppgiftens två figurer endast gäller *begynnelse- och sluttemperaturerna*. Sluttemperaturen är i bägge fall lika med T_0 .

Vi har två värmeflöden: Q_H från blocket in i vår maskin (denna är inte definierad i uppgiften, men vi måste ha någon slags maskin som tar in värme och omvandlar så mycket det går av den till arbete), och Q_L från maskinen till omgivningen. Det senare värmeflödet är ren spillvärme, som alltså inte kan utnyttjas. Det maximala arbete som kan utvinnas är precis den maximala skillnaden mellan värmeflödena, d.v.s.



$$W_{max} = Q_H - Q_L^{min} \quad (\text{EQ 2.1})$$

Flödet Q_H är fixerat av begynnelse- och sluttemperaturerna för aluminiumblocket, så detta behöver inte maximeras. Storleken beräknas lätt till:

$$Q_H = C_V (T_1 - T_0) = V c_V (T_1 - T_0) \quad (\text{EQ 2.2})$$

där blockets volym V är 1dm^3 , och c_V är aluminiums densitet respektive specifika värme.

För att få värmeflödet Q_L^{min} får vi gå via entropin och ta andra huvudsatsen till hjälp. Vi vet nämligen att totala entropiändringen är:

$$\begin{aligned} S_{tot} &= S_{block} + S_{omgivning} = V c_V \int_{T_1}^{T_0} \frac{dT}{T} + \frac{Q_L}{T_0} \\ &= V c_V \ln \frac{T_0}{T_1} + \frac{Q_L}{T_0} \end{aligned} \quad (\text{EQ 2.3})$$

Eftersom det *maximala* arbetet fås då entropin inte alls ändras (reversibel process), innebär detta att:

$$Q_L^{min} = T_0 V c_V \ln \frac{T_1}{T_0} \quad (\text{EQ 2.4})$$

Vi får nu maximala arbetet som kan utvinnas från första aluminiumblocket genom att kombinera ekvationer 2.1, 2.2 och 2.4:

$$\begin{aligned}
 W_{max}^1 &= V c_V (T_1 - T_0) - T_0 V c_V \ln \frac{T_1}{T_0} & (\text{EQ 2.5}) \\
 &= V c_V T_1 - T_0 \left[1 + \ln \frac{T_1}{T_0} \right] = 10^{-3} \cdot 2.7 \cdot 10^3 \cdot 903 \cdot 373 - 298 \left[1 + \ln \frac{373}{298} \right] \\
 &= 19.8 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

B: Blocket vid 0°C (block 2)

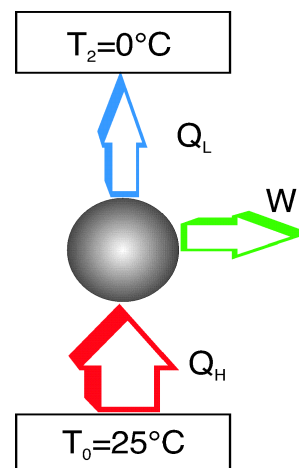
Det andra blocket värms upp av omgivningen, så här går alla flöden åt andra hållet. Vi har nu:

$$W_{max} = Q_H^{\max} - Q_L \quad (\text{EQ 2.6})$$

med flödena definierade enligt figuren till höger. Denna gång är Q_L fixerat av begynnelse- och sluttemperaturerna för blocket, så det är Q_H som skall maximeras. Åter igen tecknar vi totala entropin och sätter den till noll, varvid vi får:

$$S_{tot} = V c_V \int_{T_2}^{T_0} \frac{dT}{T} - \frac{Q_H^{\max}}{T_0} = 0 \quad (\text{EQ 2.7})$$

$$Q_H^{\max} = T_0 V c_V \ln \frac{T_0}{T_2}$$



[Observera att entropiändringen för omgivningen nu är *negativ* eftersom värme *lämnar* omgivningen.]

Värmeflödet Q_L , som är flödet till aluminiumblocket, är lätt att beräkna eftersom vi känner begynnelse- och sluttemperaturerna. Vi får därmed:

$$\begin{aligned}
 W_{max}^2 &= T_0 V c_V \ln \frac{T_0}{T_2} - V c_V (T_0 - T_2) = V c_V T_0 \left[\ln \frac{T_0}{T_2} - 1 \right] + T_2 & (\text{EQ 2.8}) \\
 &= 10^{-3} \cdot 2.7 \cdot 10^3 \cdot 903 \cdot 298 \left[\ln \frac{298}{273} - 1 \right] + 273 = 2.7 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

Det totala maximala arbetet blir följaktligen:

$$W_{max}^{\text{tot}} = W_{max}^1 + W_{max}^2 = 22.5 \text{ kJ} \quad (\text{EQ 2.9})$$

3. Argongas vid 25°C och 0.1MPa är innesluten i en behållare med volymen 500cm³. Bestäm entropiändringen för argongasen om man låter den expandera till 1000cm³ och samtidigt värmer upp den till 100°C ! Gasen får behandlas som en idealgas med konstant värmekapacitet. (Uppgift från gammal termodynamiktenta.)
-

Utgångspunkten för denna uppgift är första huvudsatsen på formen:

$$Tds = de + Pdv \quad (\text{EQ 3.1})$$

För en ideal gas har vi ju:

$$de = c_v dT \quad (\text{EQ 3.2})$$

och

$$P = \frac{RT}{Mv} \quad (\text{EQ 3.3})$$

så ekvation 3.1 kan skrivas om enligt:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{M} \frac{dv}{v} \quad (\text{EQ 3.4})$$

Integration av ekvation 3.4 ger oss entropiändringen:

$$\begin{aligned} s &= \int_{T_1}^{T_2} c_v \frac{dT}{T} + \int_{v_1}^{v_2} \frac{R}{M} \frac{dv}{v} = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{R}{M} \ln \frac{v_2}{v_1} \\ &= \frac{520}{1.668} \ln \frac{373}{298} + \frac{8.31}{39.948} \frac{10^{-3}}{10^{-3}} \ln \frac{1000}{500} = 214.17 \frac{J}{kgK} \end{aligned} \quad (\text{EQ 3.5})$$

där värden hämtats ur Physics Handbook (c_v står inte direkt, utan jag har skrivit c_p dividerat med γ). Vi söker dock inte den *specifika* entropiändringen utan systemets entropiändring, så vi behöver massan för systemet. Denna får vi ur allmänna gaslagen:

$$\begin{aligned} PV &= nRT = \frac{m}{M} RT \\ m &= \frac{MPV}{RT} = \frac{39.948}{8.31} \frac{10^{-3} \cdot 10^5 \cdot 500 \cdot 10^{-6}}{298} = 0.81g \end{aligned} \quad (\text{EQ 3.6})$$

Alltså får vi en entropiändring på

$$S = 0.00081 \cdot 214.17 = 0.17 \frac{J}{K} \quad (\text{EQ 3.7})$$