FY1005/TFY4165 Termisk fysikk. Institutt for fysikk, NTNU. Våren 2014.

Løsningsforslag til øving 7

Oppgave 1. Oppvarming

---

a) Argon er en enatomig gass (dvs enkeltatomer) med atomdiameter ca 0.38 nm. Hvor stor andel av tilgjengelig volum okkuperer da argonatomene ved romtemperatur (300 K) og trykk 10^{-3} Pa (et ikke unormalt trykk i et elektronmikroskop, og blant folk som driver med overflatefysikk – se siste side)? (Det oppgis at kuler har volum $4\pi r^3/3$.)

Tilgjengelig volum pr atom:

$$k_B T/p = 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300/10^{-3} = 4.14 \cdot 10^{-18}\,\mathrm{m}^3.$$

Okkupert volum pr atom:

$$(4\pi/3) \cdot (0.38 \cdot 10^{-9}/2)^3 = 2.87 \cdot 10^{-29}\,\mathrm{m}^3.$$

Volumandel okkupert:

$$(2.87 \cdot 10^{-29})/(4.14 \cdot 10^{-18}) \simeq 7 \cdot 10^{-12}.$$

C) $7 \cdot 10^{-12}$

---

b) Argon har atomnummer 18, og i tillegg til de 18 protonene er det 22 nøytroner i atomkjernen. (Den mest vanlige isotopen, som utgjør ca 99.6%.) Hva blir da (omtrent) midlere partikkelhastighet $\langle v \rangle$ i en argongass ved termodynamiske betingelser som i oppgave a?

Fra kinetisk gassteori er $\langle K \rangle = 3k_B T/2$, slik at

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}.$$

Her er $m = 40u = 40 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27} \simeq 6.7 \cdot 10^{-26}$ kg, så ved 300 K blir $v_{\mathrm{rms}} \simeq 430$ m/s. Andre tallfaktorer enn $\sqrt{3}$, av størrelsesorden 1, gir hastigheter som uansett ikke gir grunnlag for annet enn alternativ B.

B) 400 m/s

---

c) Hydrogenmolekylet, H_2, har mulige ("tillatte") rotasjonsenergier

$$K_{\mathrm{rot}}^{(l)} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I_0} \quad , \quad l = 0, 1, 2, 3, \ldots$$

Her er $\hbar = h/2\pi \simeq 1.05 \cdot 10^{-34}$ Js (h = Plancks konstant), og $I_0 = md^2/2$ er molekylets treghetsmoment med hensyn på akser som står normalt på molekylets sylindersymmetriakse, og som passerer gjennom molekylets massesenter. For hydrogenmolekylet er $\hbar^2/I_0 \simeq 15$ meV. Det oppgis dessuten at $k_B \simeq 0.086$ meV/K. La π_l være sannsynligheten for at et gitt molekyl er i "rotasjonstilstand" l, med rotasjonsenergi $K_{\mathrm{rot}}^{(l)}$. Hva er da forholdet π_1/π_0 ved temperatur 77 K (flytende nitrogen)?

I hver enkelt sannsynlighet π_l inngår den inverse partisjonsfunksjonen, men i forholdet mellom to sannsynligheter kanselleres denne bort:

$$\begin{aligned}\pi_1/\pi_0 &= \exp\left(-\frac{\hbar^2/I_0}{k_B T}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{15}{0.086 \cdot 77}\right) \simeq \exp(-2.265) \simeq 0.1\end{aligned}$$

Dette indikerer at rotasjonsfrihetsgradene i hydrogenmolekylet begynner å våkne til liv ved omtrent denne temperaturen.

B) ca 0.1

Oppgave 2. Mer oppvarming

a) Avgitt varme fra omgivelsene (varmeplata) til systemet (kasserollen med vann) er

$$Q = \int đQ = \int C_p \, dT = C_p(T_2 - T_1).$$

Her er $C_p = c_p \cdot m = 4.184\,\text{kJ/K}$ systemets varmekapasitet, i det vi ser bort fra kasserollens bidrag til C_p, som angitt i oppgaveteksten. Videre er $T_2 = 373$ K temperaturen til varmeplata, mens $T_1 = 293$ K er starttemperaturen til vannet.
i) Omgivelsene avgir varme ved konstant temperatur $T_2 = 373$ K. Entropiendringen til omgivelsene blir dermed

$$\Delta S_o = -Q/T_2 = -C_p(T_2 - T_1)/T_2 = -4.184 \cdot 80/373 = -0.90\,\text{kJ/K}.$$

ii) Vannet mottar varme, ikke ved konstant temperatur, men ved stadig økende temperatur. Dets entropiendring må derfor bestemmes ved integrasjon:

$$\Delta S_v = \int dS = \int \frac{đQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p \, dT}{T} = C_p \ln(T_2/T_1),$$

som med $T_2 = 373$ K og $T_1 = 293$ K gir $\Delta S_v = 4.184 \ln(373/293) = 1.01$ kJ/K.
iii) Total entropiendring for omgivelser pluss system blir da

$$\Delta S = \Delta S_o + \Delta S_v = -0.90 + 1.01 = 0.11\,\text{kJ/K}.$$

b) Den første varmeplata avgir varmemengden $Q_3 = C_p(T_3 - T_1)$ ved den konstante temperaturen $T_3 = 323$ K, og varmer med det opp vannet fra starttemperaturen $T_1 = 293$ K til "mellomtemperaturen" T_3. Dernest avgir den varmeste varmeplata varmemengden $Q_2 = C_p(T_2 - T_3)$ ved den konstante temperaturen $T_2 = 373$ K, og varmer med det opp vannet fra T_3 til T_2.
i) Tilsvarende punkt a) finner vi entropiendringen til omgivelsene (dvs de to varmeplatene samlet):

$$\Delta S_o = -Q_3/T_3 - Q_2/T_2 = -C_p\left(\frac{T_3 - T_1}{T_3} + \frac{T_2 - T_3}{T_2}\right) = -4.184 \cdot \left(\frac{30}{323} + \frac{50}{373}\right) = -0.95\,\text{kJ/K}.$$

ii) Vannets entropiendring bestemmes ved å integrere $đQ/T$, først fra T_1 til T_3, og deretter fra T_3 til T_2, med andre ord totalt sett fra T_1 til T_2. Det må gi samme entropiendring som funnet under punkt a): $\Delta S_v = 1.01$ kJ/K.
iii) Total entropiendring:

$$\Delta S = \Delta S_o + \Delta S_v = -0.95 + 1.01 = 60\,\text{J/K}.$$

c) Med uendelig mange varmeplater som er trinnvis varmere kan det hele tiden være (tilnærmet) termisk likevekt mellom varmeplata og vannet, under forutsetning av at oppvarmingen går tilstrekkelig langsomt ("uendelig langsomt"). Dette blir da en reversibel prosess, siden den kan reverseres ved at vannet kan avkjøles ved å føre varmen tilbake til varmeplatene, siden det hele tiden er temperaturlikevekt mellom vannet og platene. Med slik likevekt underveis vil entropiendringen i vannet presis oppveies av entropiendringen i omgivelsene, slik at

i)

$$\Delta S_o = -C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -C_p \ln(T_2/T_1) = -1.01\,\mathrm{kJ/K}.$$

ii)

$$\Delta S_v = 1.01\,\mathrm{kJ/K}.$$

iii) $\Delta S = 0$

Oppgave 3. Loppebefengte hunder og irreversibilitet

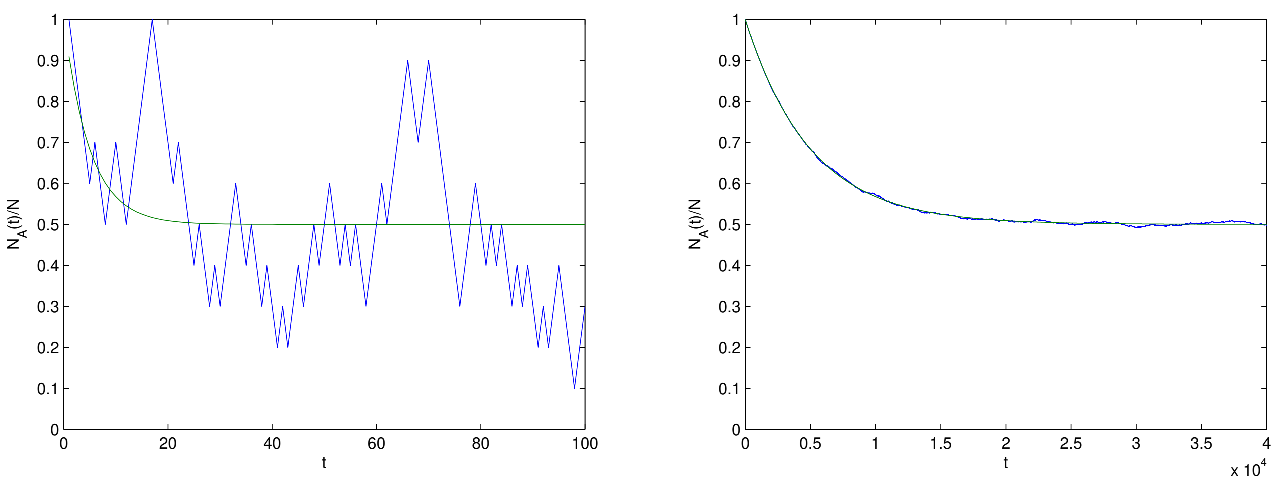
Et forslag til MATLAB-program, `lopper.m`, er lagt ut på hjemmesiden.
Verdien for c: Med en stor N vil første tidssteg (med kun ett loppehopp) tilsvare at $ct \ll 1$, slik at

$$N_A(t) \simeq \frac{N}{2}(1 + 1 - 2ct) = N - Nct.$$

Med tallverdi 1 på tidssteget skal vi nå ha $N_A(1) = N - 1$, dvs

$$N - 1 = N - Nc,$$

som betyr at $c = 1/N$.
Figurene nedenfor viser eksempler med $N = 10$ og $N = 10000$:



Oppgave 4. Spontane reaksjoner eller ei?

a) I *SI Chemical Data* er Gibbs fri energi oppgitt relativt "normaltilstanden" for elementene som inngår, ved romtemperatur og atmosfæretrykk. For oksygen er O_2 nettopp normaltilstanden, slik at $G = 0$ for venstre side av reaksjonsligningen. For ozon, O_3, er $G = 163$ kJ/mol. Som ventet er O_2 mer stabilt enn O_3, og reaksjonen vil ikke forløpe spontant.

b) For de fire molekylene, fra venstre mot høyre, angir *SI Chemical Data* verdiene 87, 163, 51 og 0 kJ/mol for Gibbs fri energi. Høyre side er med andre ord 199 kJ/mol mer stabil enn venstre side, og reaksjonen vil forløpe spontant ved normale betingelser.

Kommentar: I databasen til NIST (webbook.nist.gov) oppgis standard entalpi (H^0) og standard entropi (S^0). Verdien av H^0 må oppgis relativt en valgt normaltilstand for elementene som inngår i forbindelsen. Derfor er $H^0 = 0$ for O_2 hos NIST. Verdien av S^0, derimot, er absolutt, i den forstand at null entropi tilsvarer en perfekt krystall av forbindelsen ved null absolutt temperatur. Derfor er S^0 forskjellig fra null for O_2 hos NIST, og G blir dermed heller ikke lik null (slik den er i SI Chemical Data). Men forskjellen i G mellom høyre og venstre side av en gitt reaksjonsligning blir selvsagt den samme.

Overflatefysikk ved Institutt for fysikk

Figur 1: Anne Borg, Justin Wells, Erik Wahlström, Steinar Raaen og Morten Kildemo gjør overflatestudier ved Institutt for fysikk, med ulike eksperimentelle teknikker.