TFY4165 Termisk fysikk. Institutt for fysikk, NTNU.

Løsningsforslag til øving 8

Oppgave 1

Helmholtz fri energi er $F = U - TS$, slik at

$$dF = dU - TdS - SdT = -pdV - SdT + \mu dN,$$

som viser at

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

Entalpien er $H = U + pV$, slik at

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp + \mu dN,$$

som viser at

$$\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p}.$$

Oppgave 2

$$\langle E\rangle = Z^{-1}\sum_n E_n \exp(-\beta E_n)$$

med $\beta = 1/k_BT$, $E_n = n^2E_0$ og

$$Z = \sum_n \exp(-\beta E_n).$$

Her er $E_0 = 0.1$ meV, som tilsvarer en karakteristisk temperatur $T_0 = E_0/k_B \simeq 1$ K.

a) Med $T = 0.5$ K er $k_BT = 0.043$ meV, som er mye mindre enn energidifferansen $E_2 - E_1$ mellom 1. eksiterte tilstand ($n = 2$) og grunntilstanden ($n = 1$). Da forventer vi at langt på vei alle partiklene befinner seg i grunntilstanden, slik at $\langle E\rangle \simeq 0.1$ meV. Innsetting av tallverdier gir $Z = 0.09848$ og $\langle E\rangle = 0.1003$ meV $\simeq 0.1$ meV.

b) Med $T = 5$ K er $k_BT = 0.43$ meV verken spesielt liten eller spesielt stor sammenlignet med energiforskjellen mellom de tillatte tilstandene. Da må vi rett og slett sette inn tallverdier. Vi finner at $Z = 1.34$ og $\langle E\rangle = 0.295$ meV $\simeq 0.3$ meV.

c) Med $T = 5000$ K er $k_BT = 431$ meV, som er mye større enn energidifferansen mellom de ulike tillatte tilstandene. Da forventer vi at de ulike tilstandene er omtrent like sannsynlige for en gitt partikkel, slik at $\langle E\rangle \simeq (0.1 + 0.4 + 0.9 + 1.6 + 2.5)/5$ meV $= 1.1$ meV. Innsetting av tallverdier gir $Z = 4.987$ og $\langle E\rangle = 1.098$ meV $\simeq 1.1$ meV.

Oppgave 3

Fri utvidelse av en ideell gass av type i, fra startvolum V_i til sluttvolum V gir en entropiøkning $\Delta S_i = N_i k_B \ln(V/V_i)$. Her er N_i antall molekyler av type i. Med $i = 1$ for nitrogen og $i = 2$ for oksygen har vi her $V_1 = 4$ L, $V_2 = 1$ L, $V = V_1 + V_2 = 5$ L, $N_1 = 4N_2$ og $N = N_1 + N_2 = 5N_2$. Dermed:

$$\Delta S_1/N_1 = k_B \ln(5/4) = 0.22 k_B \quad (1)$$
$$\Delta S_2/N_2 = k_B \ln(5/1) = 1.61 k_B \quad (2)$$

Det kjemiske potensialet reduseres:

$$\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_{10} = k_B T \ln(4/5) = -5.8 \text{ meV} \quad (3)$$
$$\Delta\mu_2 = \mu_2 - \mu_{20} = k_B T \ln(1/5) = -41.6 \text{ meV} \quad (4)$$

Maksimalt nyttig arbeid i en tenkt reversibel prosess tilsvarer endringen i systemets Gibbs frie energi, $W_{\max} = -\Delta G$. Ideell gass tilstandsligning gir oss antall molekyler av hvert slag:

$$N_1 = pV/k_B T = 10^5 \cdot 0.004/1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 = 9.662 \cdot 10^{22} \quad (5)$$
$$N_2 = N_1/4 = 2.415 \cdot 10^{22} \quad (6)$$

Endring i Gibbs fri energi:

$$\Delta G_1 = N_1 \Delta\mu_1 = -89.66 \text{ J} \quad (7)$$
$$\Delta G_2 = N_2 \Delta\mu_2 = -160.74 \text{ J} \quad (8)$$

Det betyr at $W_{\max} = -(\Delta G_1 + \Delta G_2) \simeq 250$ J.

Oppgave 4

Endring i Gibbs fri energi per mol enkeltreaksjoner:

$$\Delta G = 174.9 + 389.9 - 332.2 - 237.2 = -4.6 \text{ kJ/mol}.$$

Likevektskonstant ved 298 K:

$$K = \exp(4600/8.314 \cdot 298) = 6.4023.$$

Dermed, med x lik antall mol enkeltreaksjoner:

$$K = \frac{x \cdot x}{(2-x) \cdot (1-x)}.$$

Denne 2.gradsligningen har løsningene 0.89 mol og 2.67 mol, der sistnevnte verdi er ufysisk. Det betyr at vi i likevekt har 1.11 mol etanol, 0.11 mol eddiksyre og 0.89 mol etylacetat og vann.

Oppgave 5

Faktisk partialtrykk fra H_2O er

$$p = p_t \cdot \exp[\frac{l_{\text{sub}}}{R}\left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{263}\right)] \cdot 0.8,$$

som med $T_t = 273$ K og $l_{\text{sub}} = 51$ kJ/mol er $0.340 p_t$. Her bruker vi trippelpunktet som referanse. Metningstrykket ved 295 K er $4.387 p_t$ (der vi passet på å bruke $l_{\text{f}} = 45$ kJ/mol i damptrykkformelen). Relativ luftfuktighet er da i underkant av 8% (7.75%). Vi har $p_t = 612$ Pa, slik at mengden vanndamp i lufta tilsvarer et partialtrykk på 208 Pa. Det betyr at vi må fordampe en vannmengde som øker partialtrykket med 208 Pa. Dette tilsvarer $n = \Delta pV/RT$, som med $V = 48$ m^3 og $T = 295$ K er 4.07 mol. Molar masse er 18 g/mol, så vi må fordampe 73 g vann, dvs 0.73 dL.