

## Lösningssmanual till ST-kompendiet

(De här lösningarna är väldigt detaljerade, ni behöver inte skriva så här mycket om liknande skulle komma på tentan.)

Kommentar: i boken gillar de kmol och kJ, så var försiktig! Det är alltid OK att jobba med SI-grundenheter om man vill, så att kJ/kmol = J/mol.

### 1.1

Det blir 24 liter vid atmosfärstryck, men prova gärna för andra tryck. Eftersom  $v = RT/P$  kommer dubbelt atmosfärstryck att ge hälften volym, alltså 12 liter, och så vidare. Det är en enkel lag, därför kan vi inte heller vänta oss att den gäller exakt alltid, vi skall prata mer om när den inte gäller.

För fördjupning: slå upp massdensiteten (kg per kubikmeter) för argon på engelska Wikipedia och använd molmassan  $M$  för att kolla hur många liter en mol motsvarar. Densiteten ges ofta vid noll grader Celsius.

### 1.2

Med molmassan  $M_{\text{syre}} = 32 \text{ kg/kmol} = 0,032 \text{ kg/mol}$  från boken Tab A-1 får man massan för en partikel:

$$m_p = \frac{M}{N_A} = \frac{0,032 \text{ kg/mol}}{6,0 \cdot 10^{23} \text{ partiklar/mol}} \text{ kg/partikel} = 5,3 \cdot 10^{-26} \text{ kg/partikel}$$

Enhetsanalysen stämmer. Notera att varken "partiklar" eller "mol" är någon riktig enhet, de är som "stycken" eller "dussin". Men man måste ändå hålla reda på det. Med den här något lägre massan blir hastigheten 477 m/s, men det är inom marginalen för avrundningsfel, faktum är att tar man med fler decimaler i Boltzmanns och Avogadros konstanter blir det 478 m/s även här.

### 1.3

Vi får totala inre energin

$$U = \frac{3}{2}PV = \frac{3}{2}101\text{kPa} \cdot 0,024\text{m}^3 = 3,6 \text{ kJ} .$$

Dimensionsanalys:  $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 = (\text{N}/\text{m}^2) \cdot \text{m}^3 = \text{Nm} = \text{J}$ . Det är alltså inre energin för en mol. Boken ger ofta för en kilomol i tabellerna, då blir det alltså 3600 kJ.

## 1.4

Poängen är bara att  $\bar{c}_P$  till väldigt god noggrannhet är 20,8 J/(K·mol), det är i motsats till mycket annat vi gör på den här kursen korrekt till bättre än en procent.

Man skulle t.o.m. kunna tänka sig att använda mätning av värmekapacitet av ädelgas för att definiera en standard för gaskonstanten  $R_u$  genom  $R_u = (2/5)\bar{c}_P$ ! Då skulle svaret för  $\bar{c}_P$  vara exakt  $5R_u/2$  per definition. (I själva verket använder man en något mer komplicerad relation för standarddefinitionen av gaskonstanten  $R_u$ , men det är mycket riktigt argon och värmekapacitet man använder.)

## 1.5

Vi approximerar en diatomär molekyll som vad man i mekanik ibland kallar en *hantel* (eng. *dumbbell*), vilket betyder två punktliga massiva partiklar som sitter ihop med en oböjlig "stång" med försumbar massa.

Partiklarnas hastighetsvektorer är ortogonala mot rotationsaxeln:

$$|\mathbf{r}_i \times \mathbf{v}_i| = r_i v_i = r_i^2 \omega \quad (i = 1, 2) \quad (1)$$

där  $\omega_i$  är vinkelhastigheterna

$$\omega = \frac{v_i}{r_i} \quad (2)$$

som i princip skulle kunna vara olika, men om vi antar att "stången" (bindningen mellan atomerna) är rigid måste  $\omega_1 = \omega_2$ .

a) Rörelseenergin hos hanteln är alltså

$$E = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} m_1 r_1^2 \omega^2 + \frac{1}{2} m_2 r_2^2 \omega^2 = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (3)$$

där tröghetsmomentet  $I$  är

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2. \quad (4)$$

b) Beloppet av rörelsemängsmomenten är:

$$|L| = m_1 r_1 v_1 + m_2 r_2 v_2 = m_1 r_1^2 \omega + m_2 r_2^2 \omega = I \omega. \quad (5)$$

Jämför vi  $E$  och  $L$  har vi att energin kan uttryckas i tröghetsmomentet:

$$E_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2I}. \quad (6)$$

c) Om den ena är i läget  $\mathbf{x}_1 = r_1 \mathbf{i}$  och den andra i läget  $\mathbf{x}_2 = -r_2 \mathbf{i}$  får vi

$$\begin{cases} \frac{r_1 m_1 - r_2 m_2}{m_1 + m_2} = 0 \\ r = r_1 + r_2 \end{cases} \quad (7)$$

där den första ekvationen är från definitionen av masscentrum. Vi kan lösa det för  $r_1$  och  $r_2$ :

$$\begin{cases} r_1 = \frac{m_2}{m_1+m_2}r \\ r_2 = \frac{m_1}{m_1+m_2}r \end{cases} \quad (8)$$

Vi sätter in i ekv. (4) och får:

$$I = \left( \frac{m_1 m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} + \frac{m_1^2 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \right) r^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = \mu r^2 \quad (9)$$

där vi använde definitionen av reducerad massa  $\mu$ . Alltså gäller  $E_{\text{rot}} = L^2 / (2\mu r^2)$ .

d) I kvantfysik har vi ett lägsta möjliga rörelsemängdsmoment:

$$L_{\text{min}}^2 = 2\hbar^2 \quad (10)$$

Så för hanteln får vi

$$E_{\text{rot,min}} = \frac{2\hbar^2}{2\mu r^2} = \frac{\hbar^2}{\mu r^2} \quad (11)$$

Om vi definierar

$$T_{\text{rot}} = \frac{E_{\text{rot,min}}}{k_B} = \frac{\hbar^2}{k_B \mu r^2} \quad (12)$$

där  $k_B$  är Boltzmanns konstant, då får vi för HCl-molekyler ( $r \simeq 1,274 \cdot 10^{-10}$  m går att slå upp, samt atommassorna för väte H och klor Cl):<sup>1</sup>

$$T_{\text{rot}} \simeq 30 \text{ K} \quad (13)$$

Det här är extremt kallt,  $-243^\circ\text{C}$ , så uppe vid rumstemperatur kommer rotation att spela roll för HCl, liksom för de flesta andra diatomära molekyler.

## 1.6

Vi har sett i kompendiet att  $U = \frac{3}{2}NkT$  för monatomär gas (tre frihetsgrader, de tre hastighetskomponenterna hos en fri punktpartikel) och  $U = \frac{5}{2}NkT$  för diatomär gas (fem frihetsgrader, där de två "extra" jämfört med en fri punktpartikel inkluderar rotation i planet men inte inkluderar rotation runt själva axeln). Vi jämför nu temperaturen  $T$  med någon karaktäristisk temperatur  $T_{\text{rot}}$  under vilken molekylerna inte har tillräckligt med energi för att rotera, i förra uppgiften såg vi att den temperaturen vanligtvis är väldigt låg, under  $-100^\circ\text{C}$ . Då har vi för extremt låg temperatur  $T < T_{\text{rot}}$  och för  $n$  mol samma resultat som för monatomär (utan inre struktur):

$$\bar{c}_V = \frac{1}{n} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} N_A k = \frac{3}{2} R_u \approx 12 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \quad (14)$$

<sup>1</sup>Ibland, t.ex. i gratisboken Gould & Tobochnik, definierar man  $T_{\text{rot}}$  istället som  $T_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2k_B \mu r^2}$  vilket leder till  $T_{\text{rot}} \simeq 15 \text{ K}$  för HCl-molekylen. Eftersom  $T_{\text{rot}}$  definierar en övergång mellan två uppföranden (jfr. förra uppgiften) finns det ingen unik definition utan vi ser att övergången sker någon gång mellan 15 och 30 kelvingrader.

(dvs. ungefär konstant), men för  $T > T_{\text{rot}}$  får vi ytterligare värmekapacitet från rotationsfrihetsgraderna:

$$\bar{c}_V = \frac{1}{n} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{5}{2} N_A k = \frac{5}{2} R_u \approx 21 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \quad (15)$$

(dvs. ungefär konstant). Notera att varken det ena eller det andra värdet på  $c_V$  är perfekt — ideal gas är ju hursomhelst inte en perfekt approximation, och experimentdata på  $c_V$  är aldrig precis konstant som funktion av  $T$  — men det stämmer ganska bra i vissa intervall.

Oftare tabellerat är  $c_P$ , som för ideala gaser uppfyller  $\bar{c}_P = \bar{c}_V + R_u$  (exempel 12-9), så för  $T > T_{\text{rot}}$  är:

$$\bar{c}_P = \frac{5}{2} R_u + R_u = \frac{7}{2} R_u \approx 29 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) . \quad (16)$$

Stoppar man in  $T = 293 \text{ K}$  för t.ex. syrgas i formeln i tabell A-2 på s.901 så får man  $\bar{c}_P = 29.3 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$  så det fungerar bra. Å andra sidan blir  $\bar{c}_P = 35 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$  vid  $T = 1000 \text{ K}$  så då fattas något. Vid höga temperaturer måste man också ta med vibrationella frihetsgrader, men då behövs mer kvantfysik och det ingår inte i den här kursen.

## 2.1

Jämför bild och bildtext på fig. s. 137 i boken. Notera att de har ett absolutbelopp i bildtexten:

$$\frac{|v_{\text{table}} - v_{\text{ideal}}|}{v_{\text{table}}}$$

Det är inte lätt att läsa av siffror perfekt, särskilt eftersom  $v$ -axeln är logaritmisk skala, poängen är bara: när är det 1 procent fel ("OK") och när är det "riktigt dåligt" (klart mer än en procent)? Jag gör det här i videon "Ideal kontra reell gas".

Punkten på 10 MPa-isobaren där det står 49,5% kan man läsa av ungefär  $v = 0,02 \text{ m}^3/\text{kg}$  medan

$$v = \frac{RT}{P} = \frac{0,4615 \cdot 10^3 \text{ J}/(\text{kg K}) \cdot (310 + 273) \text{ K}}{10 \cdot 10^6 \text{ Pa}} = 0,0269 \text{ m}^3/\text{kg}$$

så

$$\frac{|v_{\text{table}} - v_{\text{ideal}}|}{v_{\text{table}}} = \frac{|0,02 - 0,0269|}{0,02} = 35\%$$

Inte exakt 49,5%, man kan få bättre genom att verkligen slå upp det i tabell med angivet temperatur och tryck. Men det behövs inte, poängen är klar: ideal gas är inte ens en hyfsad approximation i den här punkten. (Grov tumregel: mer än 10% fel räknas nästan alltid som "dålig" approximation).

## 2.2

Specifika volymen  $v$  är given, så vi kan räkna ut  $PV$  lika väl som  $P$  självt. Vi börjar med att räkna ut densiteten och konstanterna  $a$  och  $b$  per partikel:

$$a_p = \left(\frac{M}{N_A}\right)^2 a = \left(\frac{0,028}{6 \cdot 10^{23}}\right)^2 \cdot 0,175 \cdot 10^3 = 3,8 \cdot 10^{-49} \text{ m}^6 \cdot \text{Pa}/\text{partikel}^2$$

(kom ihåg att den givna  $M$  i tabell A-1 är i kg/kmol och att boken gillar kPa) och

$$b_p = \frac{M}{N_A} a = \left(\frac{0,028}{6 \cdot 10^{23}}\right) \cdot 0,00138 = 6,4 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3/\text{partikel}$$

och partikeldensiteten blir

$$\rho_p = \frac{N_A}{M} \rho = \frac{N_A}{M} \cdot \frac{1}{v} = \left(\frac{6 \cdot 10^{23}}{0,028}\right) \cdot \frac{1}{0,00375} = 5,7 \cdot 10^{27} \text{ partiklar}/\text{m}^3$$

Den givna ekvationen ger korrektionstermen

$$\rho_p \left( b_p - \frac{a_p}{k_B T} \right) = 0,36 - 0,90 = -0,53 = -53\% \text{ fel}$$

Av totala korrektionen  $-53\%$  kommer alltså  $+36\%$  från  $b$  och  $-90\%$  från  $a$ . (I de flesta exempel vi tittar på är  $a$  (växelverkan) viktigare än  $b$  (partikelstorlek). Vi ser här att för mycket högre temperatur kan  $b$  vinna.)

Det här är alltså procentuell korrektion till ideal, så trycket är tydligen ca  $53\%$  lägre i van der Waals-kvävgas än i ideal gas under de här betingelserna. I exemplet i boken blir det  $(9471 - 13851)/9471 = -46\%$ , som är nära nog. (Säkerställ att du inte förvirrar det här med procenten som vdW skiljer från data, som är  $9471/10000$ , betydligt mindre.)

Den "förbättrade" gaslagen vdW kan alltså användas för att uppskatta hur mycket fel allmänna gaslagen är, trots att vdW själv inte är helt perfekt.

## 2.3

Uppgiften var bara att räkna ut integralen och få entalpiändringen — men vilket temperaturintervall använde du? Väljer du samma intervall för vatten som i exemplet för ammoniak (10 till 110 grader C, dvs. 283 till 383 grader K) så blir det till synes  $\Delta \bar{h}_{\text{ideal}} = 3735 \text{ J/mol}$ . Men då är vatten en vätska, och då kan man inte räkna med att tabellen stämmer! (Ammoniak kokar redan vid  $-33$  grader C så i motsats till vatten är ammoniak en gas i hela intervallet.) Prova ett högre intervall, t.ex. 100-200 grader C istället, då blir det  $\Delta \bar{h}_{\text{ideal}} = 3486 \text{ J/mol}$ . Jämför med tabell för entalpi  $h$ .

## 2.4b

Formeln för  $c_P - c_{P0}$  står i kap 12-4.

$$c_P - c_{P0} = -T \int_0^P \left( \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P dP$$

Vi kan välja per mol istället så ser det mer ut som i exemplet i texten i kompendiet, och eftersom  $Mv = \frac{1}{n}V$  (testa enheterna) har vi

$$\bar{c}_P - \bar{c}_{P0} = -\frac{1}{n}T \int_0^P \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P dP$$

och det är står i texten att (vi fick anta  $b = 0$  så  $b_p = 0$ ):

$$V = \frac{Nk_B T}{P} - \frac{Na_p}{k_B T}.$$

(Här har jag explicit löst ut volymen åt dig. Alternativt tar man vdW-lagen direkt och löser ut  $v$  själv med  $pq$ -formeln, då kan man använda approximationen för  $(1+x)^{1/2}$  som var given i uppgiften.) Deriverar vi två gånger med avseende på  $T$  får vi:

$$\left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P = 0 - \frac{2Na_p}{k_B T^3}$$

så resultatet är

$$\bar{c}_P - \bar{c}_{P0} = -\frac{1}{n}T \int_0^P \left( -\frac{2Na_p}{k_B T^3} \right) dP = \frac{2Na_p P}{nk_B T^2}$$

där jag använde (som i exemplet i texten) att vi integrerar över en isoterm ( $T$ =konstant). I texten konverterade jag till per mol, men nu gällde det per kg:

$$\begin{aligned} c_P - c_{P0} &= \frac{\bar{c}_P - \bar{c}_{P0}}{M} = \frac{2Na_p P}{Mnk_B T^2} = \frac{2N(aM^2/N_A^2)P}{Mnk_B T^2} = \\ &= \frac{2aP}{RT^2} = \frac{2 \cdot 1700 \cdot 4 \cdot 10^6}{462 \cdot (400 + 273)^2} = 65 \text{ J}/(\text{kg K}). \end{aligned}$$

eftersom  $N = nN_A$ ,  $N_A k_B = R_u$  och  $R = R_u/M$ . Det här är bara  $65/2066 = 3\%$  extra, så i det här fallet kommer vdW inte riktigt nära  $15\%$  extra som tabellen ger, men det är i alla fall åt rätt håll jämfört med ideal gas. Notera att det var viktigt med de två minustecknen ovan.

## 2.5

Vi har van der Waals gaslag med  $a_p \approx 0$ :

$$P(V - Nb_p) = Nk_B T.$$

Vi fick ett tips att bryta ut  $V$ :

$$PV \left( 1 - \frac{Nb_p}{V} \right) = Nk_B T$$

alltså kan vi dela ned parentesen i högerledet:

$$PV = \frac{Nk_B T}{1 - \frac{Nb_p}{V}} = \frac{Nk_B T}{1 - \rho_p b_p}$$

eftersom  $\rho_p = N/V$ . Man skall egentligen bara taylorutveckla i dimensionslösa storheter (vad händer om  $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \dots$  och  $x$  mäts i meter?) så definiera  $x = \rho_p b_p$  som är dimensionslöst och använd taylorutvecklingen<sup>2</sup>  $1/(1-x) \approx 1+x$  så får vi

$$PV = \frac{Nk_B T}{1-x} \approx Nk_B T (1+x) = Nk_B T (1 + \rho_p b_p)$$

som stämmer med ekvationen vi skulle visa.

*Alternativ:* man hade också kunnat göra det per kg (här tar jag med  $a$ , det är inte mycket svårare), bryt ut specifika volymen  $v$ :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v} \left( \frac{1}{1-b/v} - \frac{a}{RTv} \right)$$

Nu kan vi taylorutveckla:

$$\frac{1}{1-b/v} = 1 + \frac{b}{v} + \dots \quad (17)$$

eftersom  $1/(1-x) = 1+x+\dots$ . Stoppar vi in det får vi

$$P = \frac{RT}{v} \left( 1 + \frac{b}{v} - \frac{a}{RTv} \right)$$

Prova att stoppa in siffror i den här per-kg-formeln och jämföra med uppgift 2-2.

## 2.7

Multiplisera ekvationen i uppgift 2.6 med en ekvation på formen  $Z = 1 +$  någonting, där kompressionsförhållandet  $Z = Pv/(RT)$ . Det står  $v$  i vänsterledet så då måste vi gångra med  $P/(RT)$ :

$$Z = 1 + \left( \frac{Pb}{RT} - \frac{Pa}{(RT)^2} \right) = 1 + \left( \frac{b}{RT} - \frac{a}{(RT)^2} \right) \cdot P$$

---

<sup>2</sup>En del studenter är oroliga att taylorutveckling vid  $x=0$  heter maclaurinutveckling, men det är en ahistorisk användning, slå upp mclaurinserie på t.ex. Wikipedia så ser du att Colin Maclaurin kom efter Brook Taylor, och "Maclaurin series" omdirigeras till "Taylor series".

Varje kurva i figuren i boken är för fix temperatur, så betrakta t.ex.  $T_R = 1,5$ , dvs.  $T = 1,5T_{cr}$ . De kurvorna går alltid nedåt, så  $b$  är tydligen mindre effekt än  $a$ . Ovanstående är linjär funktion av  $P$ , så den gäller bara under kritiskt tryck, dvs.  $P_R < 1$ , vänstra delen av figuren. Eftersom vi har linjäriserat vdW kan vi inte vänta oss att det funkar bra ända till  $P_R = 1$ . (Notera att i många tillämpningar är vi långt under kritiskt tryck, fast i grafen i boken har de pressat ihop  $P_R < 1$ -delen av grafen ganska ordentligt.)

### 3.1

Sannolikheten att få minst en sexa är lika med 100% minus sannolikheten att man får noll sexor, som är  $5/6$  för varje försök och:

$$\left(\frac{5}{6}\right)^N$$

efter  $N$  försök så svaret är  $1 - (5/6)^{24}$ .

### 3.2

Det är  $6^3 = 216$  kombinationer, så försök komma på alla sätt att få 11 eller 12. Till exempel  $1+4+6=11$ . Hur många *permutationer*, dvs. olika ordningar, finns det av de tre siffrorna? Det finns  $3!=6$ . (Tänk på tre personer som står i kö, hur många permutationer? Person A kan stå först och de andra kan stå 2:a eller 3:a. Och så vidare, det blir  $3!=6$ . Notera att om några av objekten man permuterar är identiska så blir det färre åtskiljbara kombinationer, t.ex.  $1+1+2$  finns bara i tre kombinationer.)

(Överkurs: ett smidigt sätt att lösa kombinatoriska problem är med *genererande funktion*, som vi diskuterar på kursen Matematisk fysik II. I det här fallet är genererande funktionen  $(\frac{1}{6}(x + x^2 + x^3 + x^4 + x^5 + x^6))^3$ , vilket betyder att om du multiplicerar ut det polynomet så är koefficienten av t.ex.  $x^{12}$  det sökta värdet  $25/216$ .)

### 3.5

Från definitionen:

$$\bar{x} = \frac{1}{6}(1 + 2 + 3 + 4 + 5 + 6) = \frac{7}{2} = 3.5$$

### 3.6

Eftersom  $p = 1/6$  så borde det vara ungefär 6 gånger. Men hur räknar man ut det? Man kan tro att det bara skulle vara att multiplicera antalet kast med sannolikheten, men det kan inte vara riktigt sant, för det är inte 100% chans att få en sexa efter 6 kast (eller ens efter 24 kast, som i uppgift 1.1).

Mer fullständig svar finns i gratisboken G&T exempel 3.10 (men det är överkurs!).



### 3.7

a,b: Bara att stoppa in!

c) Med Stirlings approximation för stora  $x$  får man med produktregeln att

$$\frac{d}{dx} \ln x! \approx \frac{d}{dx} (x \ln x - x) = \ln x + \frac{x}{x} - 1 = \ln x$$

vilket kan vara praktiskt att använda t.ex. om man skall derivera en entropi som man räknat ut via kombinationer av antal tillstånd.

### 4.1

Tillståndssumman för en partikel är

$$\mathcal{Z}_1 = e^{-\beta \cdot 0} + e^{-\beta \Delta} = 1 + e^{-\beta \Delta} \quad (18)$$

där  $\beta = 1/(k_B T)$ . (Man kan ha kvar  $\beta$  så blir det lite kortare.) Tillståndssumman blir

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_1^2 = (1 + e^{-\beta \Delta})^2 \quad (19)$$

Medelenergin är

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(1 + e^{-\beta \Delta})^2 = -2 \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(1 + e^{-\beta \Delta}) = \frac{2}{1 + e^{-\beta \Delta}} \Delta e^{-\beta \Delta} = \frac{2\Delta}{e^{\beta \Delta} + 1}$$

I sista steget har vi förlängt med  $e^{\beta \Delta}$ , det blir lite snyggare men det är inte nödvändigt. För  $T \rightarrow \infty$  får man  $\beta \rightarrow 0$  och  $\bar{E} \rightarrow 2\Delta/(1 + 1) = \Delta$ . (I kompendiefacit stod svar för en partikel.)

Helmholtz fria energi är

$$A = -k_B T \ln \mathcal{Z} = -2k_B T \ln(1 + e^{-\beta \Delta}) \quad (20)$$

och totala värmekapaciteten är

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{2\Delta}{e^{\beta \Delta} + 1} = +\frac{1}{k_B T^2} \frac{2\Delta^2 e^{\beta \Delta}}{(e^{\beta \Delta} + 1)^2} \quad (21)$$

För  $T \rightarrow \infty$ , alltså  $\beta \rightarrow 0$ , får man  $C_V \rightarrow \Delta^2/(2k_B T^2) \rightarrow 0$ . Värmekapaciteten för system med ändligt antal tillstånd kan avta för hög temperatur, vilket är tvärtom för en ideal gas (som inte har ändligt antal tillstånd) då  $C_V$  växer ju fler tillstånd som blir tillgängliga vid högre temperaturer.

### 4.3

Kalla de två angivna energierna  $E_1 = 10^{-21}$  J,  $E_2 = 10^{-20}$  J. Det finns tre tillstånd: bägge till vänster (energi  $E_1$ ), bägge till höger (energi  $E_1$ ), och en i varje (energi  $E_2$ ).

$$\mathcal{Z} = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} \quad (22)$$

där  $\beta = 1/(k_B T)$  och  $T = 293$  K. Sannolikheten för "partiklarna i olika delar" får vi av att de måste vara i det tredje tillståndet:

$$\mathcal{P}(\text{olika}) = \frac{e^{-\beta E_2}}{\mathcal{Z}} = 0,05 = 5\% \quad (23)$$

Kraften måste vara attraktiv eftersom det är 95% chans att de hamnar "tillsammans". Notera att vi får ut ganska mycket information med ganska lite information in. Vi angav bara två energivärden, ingen kraft egentligen, och vi kan räkna ut sannolikheterna för vilken temperatur  $T$  som helst. (Vad händer för stora och små temperaturer?)

### 4.4. Mikroskopiska parametrar från tryck och temperatur

I boken har vi tabell A-1, och vi skriver också upp atomnummer från periodiska systemet:

ämne	atomnummer	$T_{\text{cr}}$	$P_{\text{cr}}$
neon	10	44.5 K	$2.73 \cdot 10^6$ Pa
argon	18	151 K	$4.86 \cdot 10^6$ Pa
krypton	36	209.4 K	$5.50 \cdot 10^6$ Pa

Nu är  $a_p$  och  $b_p$  i kompendiet *per partikel* och inte per mol, så<sup>3</sup>  $a = \bar{a}/N_A^2$  och  $b = \bar{b}/N_A$ , där  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$  partiklar/mol. Så svaren på deluppgift a och b ges av

$$a) r_0 = \left(\frac{3b_p}{2\pi}\right)^{1/3} = \left(\frac{3\bar{b}}{2\pi N_A}\right)^{1/3}, \quad b) u_0 = \frac{a_p}{b_p} = \frac{\bar{a}/N_A^2}{\bar{b}/N_A} = \frac{\bar{a}}{N_A \bar{b}}. \quad (24)$$

När man skall stoppa in siffror går det bra att svara i enheterna J/kg eller J/mol för  $u_0$ , bara man anger tydligt vad det är för enhet! En annan populär enhet för små energier är elektronvolt (eV), där  $1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19}$  J, här blir det milli-elektronvolt (meV). Vill man skriva enhet uttryckligen kan man skriva med streck:  $\bar{u}_0 = N_A u_0$ .

ämne	$\bar{a}$ ( $\text{m}^6 \cdot \text{Pa} / \text{mol}^2$ )	$\bar{b}$ ( $\text{m}^3 / \text{mol}$ )	$\bar{u}_0$ (J/mol)	$u_0$ (meV/partikel)	$r_0$ (nm)
neon	$21.2 \cdot 10^{-3}$	$16.94 \cdot 10^{-6}$	1248	13	0.24
argon	$136.8 \cdot 10^{-3}$	$32.29 \cdot 10^{-6}$	4237	44	0.29
krypton	$232.5 \cdot 10^{-3}$	$39.57 \cdot 10^{-6}$	5876	61	0.32

<sup>3</sup>En kommentar om konvertering. Eftersom  $a_{\text{specifik}}$  är given "per  $\text{kg}^2$ " (för den har  $R^2$ ) och  $b_{\text{specifik}}$  är given "per kg" (för den har  $R$ ), måste vi konvertera med  $M^2$  i ena fallet och  $M$  i andra fallet. Bara vi har rätt potens av  $M$  i konverteringen så behöver vi inte veta vad  $M$  är.

där jag använde att enheten  $\text{m}^3 \cdot \text{Pa} = \text{m}^3 \cdot (\text{N}/\text{m}^2) = \text{Nm} = \text{J}$ . För att jämföra med t.ex. Wikipedia kan man behöva konvertera någon faktor 10:

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}, 1 \text{ liter} = 10^{-3} \text{ m}^3 \Rightarrow 1 \text{ liter}^2 \cdot \text{bar}/\text{mol}^2 = 0.1 \text{ m}^6 \cdot \text{Pa}/\text{mol}^2 \quad (25)$$

c) Från makroskopiska mätdata (kritiskt tryck och temperatur) kan vi tydligen lära oss något om mikroskopiska storheter: att atomerna är större för ökande atomnummer ( $r_0$ ), och de attraherar varandra starkare ( $u_0$ ). Med andra ord, hade de inte varit givna i atomnummersordning hade vi kunnat ordna dem i den ordningen utifrån värdena vi fick på  $u_0$  och  $r_0$ . Omvänt kan man försöka uppskatta förhållanden mellan de kritiskt tryck och temperatur för olika ämnen från de mikroskopiska parametrarna. Till exempel kan vi säga (utan att titta efter i tabellen) att det kritiska trycket borde vara större för krypton än för argon, och större för argon än för neon.

#### 4.5. Partiklars storlek.

Om vi har  $r_0 = 0,24 \text{ nm}$  för neonatomer (se tabell i kompendiet) kap 4 får vi volymen för en partikel som ungefär ett litet klot med den radien:

$$v_p = \frac{4\pi r_0^3}{3} = 6 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3/\text{partikel} \quad (26)$$

(“ungefär” för atomerna kanske inte är perfekt sfärisk, men det försummar vi) så volymen per mol får man genom att gånga med Avogadros tal:

$$\bar{v} = N_A v_p = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol} = 0,03 \text{ liter/mol} . \quad (27)$$

En mol ideal gas vid atmosfärstryck och rumtemperatur har volym ca 24 liter som vi räknade ut i kapitel 1, så förhållandet är

$$\frac{\bar{v}}{\bar{v}_{\text{ideal}}} = 0,15\% \quad (28)$$

dvs. drygt en tusendel av behållaren är partiklar. Resten är tomrum (ingenting!).

#### 4.6. Inversionstemperaturen.

Inversionstemperaturen  $T_{\text{inv}}$  är temperaturen då en fluid övergår från att kylas av strypning (throttling) till att värmas av strypning. Det beskrivs enligt kap 12-5 av att Joule-Thomson-koefficienten  $\mu_{\text{JT}} = 0$  är noll, vilket ger:

$$V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0 \quad (29)$$

(Prova först att stoppa in allmänna gaslagen i ovanstående ekvation: en ideal gas varken kyls eller värms av strypning, men reella gaser kyls eller värms oftast!) Van der Waals gaslag är approximativt, enligt kap.2 här i kompendiet

$$V = \frac{Nk_B T}{P} + N \left( b_p - \frac{a_p}{k_B T} \right) \quad (30)$$

Nu får vi

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{Nk_B}{P} + \frac{Na_p}{k_B T^2} \quad (31)$$

så termen med  $b$  föll bort när vi deriverade. Alltså är

$$V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V - T \left(\frac{Nk_B}{P} + \frac{Na}{k_B T^2}\right) \quad (32)$$

$$= V - \frac{Nk_B T}{P} - \frac{Na_p}{k_B T} \quad (33)$$

$$= N \left(b_p - \frac{a}{k_B T}\right) - \frac{Na_p}{k_B T} \quad (34)$$

$$= Nb - \frac{2Na_p}{k_B T} \quad (35)$$

där jag använde (30) i näst sista steget. För någon viss temperatur  $T_{\text{inv}}$  skall det här alltså vara noll, som inträffar om  $Nb_p = 2Na_p/(k_B T_{\text{inv}})$ , dvs.

$$T_{\text{inv}} = \frac{2a_p}{k_B b_p} . \quad (36)$$

Från uttrycken i kompendiet kan vi observera att  $a_p = u_0 b_p$  och då får vi

$$T_{\text{inv}} = \frac{2u_0 b_p}{k_B b_p} = \frac{2u_0}{k_B} . \quad (37)$$

vilket med  $u_0 = 44$  meV från exemplet i kompendiet ger  $T_{\text{int}} = 1020$  K för argon. Det experimentella värdet är 780 K. Notera att  $T_{\text{int}}$  inte beror på  $r_0$  alls utan bara på  $u_0$ , och det verkar heller inte bero på totala antalet partiklar  $N$ . Men det gäller bara om partikeltätheten  $N/V$  är tillräckligt liten, vilket vi antog.

Van der Waals gaslag är hursomhelst uppenbarligen bättre än allmänna gaslagen när det gäller strypning, för för en ideal gas är alltid Joule-Thomson-koefficienten  $\mu_{JT} = 0$ , så det finns ingen inversionstemperatur alls och ideala gaser varken kyls eller värms av strypningsprocesser. Riktiga gaser kyls eller värms ofta ganska märkbart (utom just runt inversionstemperaturen)! (Se exempel 12-10 i boken, och uppgifterna om strypning i kap. 12).

#### 4.7. Terrasspunkten.

Vi har

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (38)$$

Vi vill ha trycket som funktion av volymen och det går bra att lösa ut:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (39)$$

Vi betraktar nu en isoterm,  $T = \text{konstant}$ , så  $P$  är bara en funktion av  $v$ . En terrasspunkt är per definition:

$$P'(v_{\text{cr}}) = -\frac{RT_{\text{cr}}}{(v_{\text{cr}} - b)^2} + \frac{2a}{v_{\text{cr}}^3} = 0 \quad (40)$$

$$P''(v_{\text{cr}}) = \frac{2RT_{\text{cr}}}{(v_{\text{cr}} - b)^3} - \frac{6a}{v_{\text{cr}}^4} = 0. \quad (41)$$

Lös ut  $a$  och  $b$  från de här två ekvationerna:

$$a = \frac{9}{8}RT_{\text{cr}}v_{\text{cr}}, \quad b = \frac{1}{3}v_{\text{cr}}. \quad (42)$$

(Verkar det svårt? Skriv t.ex.  $RT/(v - b)^2 = (v - b) \cdot RT/(v - b)^3 = (v - b) \cdot 6a/(2v^4)$ .)

Vi har i kritiska punkten att

$$P_{\text{cr}} = \frac{RT_{\text{cr}}}{v_{\text{cr}} - b} - \frac{a}{v_{\text{cr}}^2}. \quad (43)$$

Att försöka lösa ut  $v_{\text{cr}}$  explicit skulle ge en tredjegrads ekvation. Men vi kan ta en liten genväg och stoppa in  $a$  och  $b$  från (42) i (43), då får vi ganska direkt att

$$v_{\text{cr}} = \frac{3}{8} \frac{RT_{\text{cr}}}{P_{\text{cr}}} \quad (44)$$

och stoppar vi in det i (42) får vi äntligen svaret för  $a$  och  $b$ :

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_{\text{cr}}^2}{P_{\text{cr}}}, \quad b = \frac{1}{8} \frac{RT_{\text{cr}}}{P_{\text{cr}}}, \quad (45)$$

som det står i boken i kap. 3.

*Kommentar:* det är egentligen tveksamt att göra så här som boken gör eftersom vdW själv bara gäller till dålig approximation i kritiska punkten. Men det illustrerar i alla fall att allmänna gaslagen *inte* gäller där — hur många procent skiljer trycket man får från ekvation (44) från trycket man skulle ha fått från ideal gas  $Pv = RT$ ? Beror det felet på vilket ämne det är? (Se nedan, "Principle of corresponding states".)

## 4.8

Enligt uppgift i slutet av kap.2 i häftet har vi  $Z \approx 1 + (b/RT - a/(RT)^2) \cdot P$ , där som vanligt

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_{\text{cr}}^2}{P_{\text{cr}}}, \quad b = \frac{1}{8} \frac{RT_{\text{cr}}}{P_{\text{cr}}}, \quad (46)$$

Från definitionerna av reducerat tryck och temperatur (se kap.3) kan vi lösa ut kritiskt tryck och temperatur:  $P_{\text{cr}} = P/P_R$ ,  $T_{\text{cr}} = T/T_R$ , och stoppa in i  $a$  och  $b$ :

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 (T/T_R)^2}{P/P_R} = \frac{27}{64} \frac{(RT)^2}{P} \frac{P_R}{T_R^2}, \quad b = \frac{1}{8} \frac{RT/T_R}{P/P_R} = \frac{1}{8} \frac{RT}{P} \frac{P_R}{T_R}, \quad (47)$$

Vi får

$$\frac{Pa}{(RT)^2} = \frac{27 P_R}{64 T_R^2}, \quad \frac{Pb}{RT} = \frac{1 P_R}{8 T_R} \quad (48)$$

alltså är kompressionsförhållandet för ganska små tryck approximativt

$$Z \approx 1 + \left( \frac{1}{8} \frac{1}{T_R} - \frac{27}{64} \frac{1}{T_R^2} \right) P_R. \quad (49)$$

Välj värde på  $T_R$  så ger uttrycket i parentesen lutningen på den räta linjen som funktion av  $P_R$ , utan att specificera vilket ämne det är. Ämnesberoendet var i  $a$  och  $b$ , eller i  $P_{cr}$  och  $T_{cr}$ , och dem har vi skalat bort genom att uttrycka allt i  $P_R$  och  $T_R$ . I approximationen med låg densitet (lågt tryck) har vi alltså bevisat *lagen om korresponderande tillstånd*, ("principle of corresponding states"), att kurvorna i  $Z$ -figuren i kap.3 i boken alla ser samma ut för olika reella gaser (ifylld prick för vatten, halvifylld för koldioxid, triangel för kväve, etc.).

Funktionen ovan stämmer hyfsat för  $T_R = 1,1$  till  $T_R = 1,3$ , men den är som väntat inte perfekt — vi har linjäriserat vdW och vdW är inte perfekt till att börja med. Men det är bättre än ideal gas som säger att  $Z$  är exakt 1 alltid, då finns inget  $P_{cr}$  och  $T_{cr}$  !

(Kommentar: de har bara tagit med ämnen i figuren för vilka lagen om korresponderande tillstånd gäller. Den gäller för många ämnen men inte alla, se t.ex. Wikipedia. Som exempel, om kvantfysik behövs i uträkningen, vilket det gör för de lättaste atomerna som t.ex. för vätgas, så ger vdW inte något bra resultat.)