

Dugga 1 i FTF140 Termodynamik och statistisk fysik för F3

Tid och plats: Måndagen den 24 sep. 2012, kl 10.00-12.00, HA1

Hjälpmedel: Inga

Bedömning: Varje uppgift kan ge en halv eller en hel poäng som adderas till tentamensresultatet läsåret 2012/2013.

1. Betrakta en idealgas med temperaturoberoende värmekapacitet innesluten i en behållare vars volym kan varieras. Låt gasen genomgå en kvasistatisk adiabatisk process och visa med hjälp av första huvudsatsen att för denna process gäller att $PV^\gamma = \text{konstant}$, där $\gamma = C_P/C_V$. C_P och C_V är gasens värmekapacitet vid konstant tryck respektive volym. Ange tydligt när du använder de två förutsättningarna, kvasistatisk respektive adiabatisk process.
2. Betrakta två system A och B . Systemen har temperaturoberoende värmekapaciteter, $C = 3a$ och $C = a$, för system A respektive B , och där a är en konstant. Från början har system A begynnelsestemperaturen T_A (K) och system B begynnelsestemperaturen T_B (K), där $T_A > T_B$. Vi utnyttjar nu dessa två system för att utvinna arbete med hjälp av en värmemoter. Hur mycket arbete kan maximalt utvinnas fram till dess att systemen antagit en gemensam sluttemperatur?
3. Betrakta ett system av N harmoniska oscillatorer. Systemets energi kan skrivas på formen

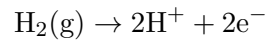
$$U = N \frac{hf}{2} + qhf$$

där q är systemets totala antal energikvanta, h Plancks konstant och f oscillatorfrekvensen. För stora system gäller att multipliciteten ges av uttrycket

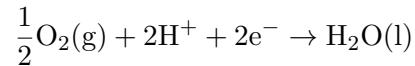
$$\Omega(N, q) = \left(\frac{q + N}{q} \right)^q \left(\frac{q + N}{N} \right)^N$$

Bestäm utgående från detta systemets energi som funktion av temperaturen T , dvs $U = U(T)$, samt temperaturberoendet för systemets värmekapacitet. Antag höga respektive låga temperaturer och förenkla uttrycket för värmekapaciteten.

4. I en bränslecell utnyttjas vätgas som bränsle. Vid anoden leds vätgas in och dissocierar enligt reaktionen



Vid katoden tillförs syrgas som reagerar med protoner



som har transporterats genom elektrolyten och vatten bildas. Bränslecellen arbetar vid rumstemperatur och atmosfärstryck. Bestäm den maximala cellspänningen! Formulera först ett analytiskt uttryck för den maximala cellspänningen. Gör sedan en uppskattning av det numeriska värdet.

Liten formelsamling

Allmänt:

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega \\ dS &= \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \end{aligned}$$

För en idealgas gäller att:

$$\begin{aligned} PV &= NkT \\ U &= C_V(T)T \\ Nk &= C_P(T) - C_V(T) \end{aligned}$$

Physical Constants

$$\begin{aligned}k &= 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K} \\ &= 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K} \\ N_A &= 6.022 \times 10^{23} \\ R &= 8.315 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \\ h &= 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \\ &= 4.136 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s} \\ c &= 2.998 \times 10^8 \text{ m/s} \\ G &= 6.673 \times 10^{-11} \text{ N}\cdot\text{m}^2/\text{kg}^2 \\ e &= 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \\ m_e &= 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \\ m_p &= 1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}\end{aligned}$$

Unit Conversions

$$\begin{aligned}1 \text{ atm} &= 1.013 \text{ bar} = 1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2 \\ &= 14.7 \text{ lb/in}^2 = 760 \text{ mm Hg} \\ (T \text{ in } ^\circ\text{C}) &= (T \text{ in K}) - 273.15 \\ (T \text{ in } ^\circ\text{F}) &= \frac{9}{5}(T \text{ in } ^\circ\text{C}) + 32 \\ 1 \text{ } ^\circ\text{R} &= \frac{5}{9} \text{ K} \\ 1 \text{ cal} &= 4.186 \text{ J} \\ 1 \text{ Btu} &= 1054 \text{ J} \\ 1 \text{ eV} &= 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} \\ 1 \text{ u} &= 1.661 \times 10^{-27} \text{ kg}\end{aligned}$$

Thermodynamic Properties of Selected Substances

All of the values in this table are for one mole of material at 298 K and 1 bar. Following the chemical formula is the form of the substance, either solid (s), liquid (l), gas (g), or aqueous solution (aq). When there is more than one common solid form, the mineral name or crystal structure is indicated. Data for aqueous solutions are at a standard concentration of 1 mole per kilogram water. The enthalpy and Gibbs free energy of formation, $\Delta_f H$ and $\Delta_f G$, represent the changes in H and G upon forming one mole of the material starting with elements in their most stable pure states (e.g., C (graphite), O₂ (g), etc.). To obtain the value of ΔH or ΔG for another reaction, subtract Δ_f of the reactants from Δ_f of the products. For ions in solution there is an ambiguity in dividing thermodynamic quantities between the positive and negative ions; by convention, H⁺ is assigned the value zero and all others are chosen to be consistent with this value. Data from Atkins (1998), Lide (1994), and Anderson (1996). Please note that, while these data are sufficiently accurate and consistent for the examples and problems in this textbook, not all of the digits shown are necessarily significant; for research purposes you should always consult original literature to determine experimental uncertainties.

Substance (form)	$\Delta_f H$ (kJ)	$\Delta_f G$ (kJ)	S (J/K)	C_P (J/K)	V (cm ³)
H ₂ (g)	0	0	130.68	28.82	
H (g)	217.97	203.25	114.71	20.78	
H ⁺ (aq)	0	0	0	0	
H ₂ O (l)	-285.83	-237.13	69.91	75.29	18.068
H ₂ O (g)	-241.82	-228.57	188.83	33.58	
He (g)	0	0	126.15	20.79	
Hg (l)	0	0	76.02	27.98	14.81
N ₂ (g)	0	0	191.61	29.12	
NH ₃ (g)	-46.11	-16.45	192.45	35.06	
Na ⁺ (aq)	-240.12	-261.91	59.0	46.4	-1.2
NaCl (s)	-411.15	-384.14	72.13	50.50	27.01
NaAlSi ₃ O ₈ (albite)	-3935.1	-3711.5	207.40	205.10	100.07
NaAlSi ₂ O ₆ (jadeite)	-3030.9	-2852.1	133.5	160.0	60.40
Ne (g)	0	0	146.33	20.79	
O ₂ (g)	0	0	205.14	29.38	
O ₂ (aq)	-11.7	16.4	110.9		
OH ⁻ (aq)	-229.99	-157.24	-10.75	-148.5	
Pb (s)	0	0	64.81	26.44	18.3
PbO ₂ (s)	-277.4	-217.33	68.6	64.64	
PbSO ₄ (s)	-920.0	-813.0	148.5	103.2	
SO ₄ ²⁻ (aq)	-909.27	-744.53	20.1	-293	
HSO ₄ ⁻ (aq)	-887.34	-755.91	131.8	-84	
SiO ₂ (α quartz)	-910.94	-856.64	41.84	44.43	22.69
H ₄ SiO ₄ (aq)	-1449.36	-1307.67	215.13	468.98	

Lösningförslag till dugga i FTF140 Termodynamik och statistisk fysik för F3
Måndagen den 24/9 2012

1. Enligt första huvudsatsen har vi

$$\Delta U = Q + W$$

Att processen är *adiabatisk* ger oss att

$$Q = 0$$

medan det faktum att den är *kvasistatisk* innebär

$$W = -P\Delta V$$

Om vi väljer att betrakta en liten del av processen kan vi alltså skriva

$$dU = -PdV$$

Vilket m.h.a. ideala gaslagen skrivs som

$$C_V dT = -\frac{NkT}{V} dV$$

Vi dividerar båda sidor med T och integrerar

$$C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = -Nk \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$
$$C_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = -(C_P - C_V) \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Där T_f, T_i är slut- och starttemperatur för processen och V_f, V_i slut- och startvolym. Vi har också använt att $C_P - C_V = Nk$ för ideal gas. Vi får

$$\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{C_V} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{-(C_P - C_V)}$$

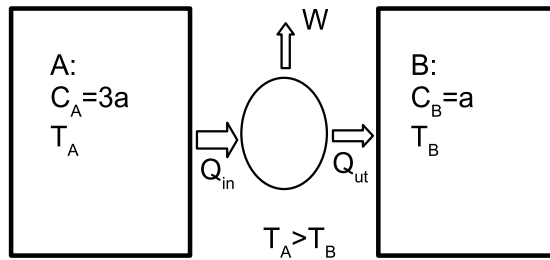
Vi använder ideala gaslagen för att skriva om T och får

$$\left(\frac{P_f V_f}{P_i V_i}\right)^{C_V} = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{(C_P - C_V)}$$
$$\frac{P_f}{P_i} = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{C_P/C_V}$$

och då $\gamma = C_P/C_V$ får vi

$$P_f V_f^\gamma = P_i V_i^\gamma$$

Detta innebär att produkten PV^γ är konstant, Q.E.D.



2. Vi vet att

$$W = Q_{\text{in}} - Q_{\text{ut}}$$

och att

$$Q_{\text{in}} = C_A \Delta T \quad Q_{\text{ut}} = C_B \Delta T$$

För att få fram den gemensamma sluttemperaturen använder vi oss av att värmemotorn i mitten måste ge ifrån sig exakt lika mycket entropi som den tar upp om vi ska få ut maximalt med arbete, så att

$$\Delta S_{\text{tot}} = \int_{T_A}^{T_f} \frac{C_A}{T} dT + \int_{T_B}^{T_f} \frac{C_B}{T} dT = 0$$

Vilket ger

$$3a \ln T_f - 3a \ln T_A + a \ln T_f - a \ln T_B = 0$$

$$T_f = (T_A^3 T_B)^{1/4}$$

Vi får då arbetet

$$W = 3aT_A + aT_B - 4a(T_A^3 T_B)^{1/4}$$

3. Vi börjar med att ta fram ett uttryck för entropin:

$$S = k \ln \Omega = k[(q + N) \ln(q + N) - q \ln q - N \ln N]$$

Vi vet att

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_N = \frac{dq}{dU} \left(\frac{\partial S}{\partial q} \right)_N$$

så

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{hf} \left[\ln(q + N) + \frac{q}{q + N} - \ln q - 1 + \frac{N}{q + N} \right]$$

$$= \frac{k}{hf} \ln \left(\frac{q + N}{q} \right)$$

Detta ger

$$\begin{aligned}\frac{hf}{kT} &= \ln\left(\frac{q+N}{q}\right) \\ \frac{q+N}{q} &= e^{hf/kT} \\ q &= \frac{N}{e^{hf/kT} - 1}\end{aligned}$$

Med $U = N\frac{hf}{2} + qhf$ får vi

$$U(T) = N\left[\frac{hf}{2} + \frac{hf}{e^{hf/kT} - 1}\right]$$

Vidare har vi

$$\begin{aligned}C_V(T) &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ &= Nhf\left[\frac{(-e^{hf/kT}) \cdot \left(-\frac{hf}{kT^2}\right)}{(e^{hf/kT} - 1)^2}\right] \\ &= Nk\left(\frac{hf}{kT}\right)^2 \frac{e^{hf/kT}}{(e^{hf/kT} - 1)^2}\end{aligned}$$

Vid höga temperaturer har vi $kT \gg hf$. Genom att Taylorutveckla exponentialtermerna får vi då

$$C_V(T) \approx Nk\left(\frac{hf}{kT}\right)^2 \frac{1 + hf/kT}{\left(\frac{hf}{kT}\right)^2} \approx Nk$$

Vid låga temperaturer har vi $kT \ll hf$ och kan skriva $e^{hf/kT} - 1 \approx e^{hf/kT}$. Då får vi

$$C_V \approx Nk\left(\frac{hf}{kT}\right)^2 e^{-hf/kT}$$

4. Vi ser att vi för varje vätemolekyl som förbränns blir det två elektroner som färdas genom kretsen och utför arbete. För en mol väte blir detta $2N_A$ elektroner. Vi kan då beräkna arbetet per elektron som

$$\frac{W}{2N_A}$$

Detta är energin per elektron. Vi vet att energin hos laddade partiklar kan uttryckas som elektrisk spänning gånger laddning, så vi behöver dividera detta med elektronens laddning. Vi vet också att det maximala arbetet $W = \Delta G$, så spänningen U kan skrivas

$$U = \frac{\Delta G}{2N_A e}$$

Där e är elementarladdningen. För den aktuella reaktionen är $\Delta G = -237.13$ kJ så en uppskattning av potentialen blir

$$U \approx \frac{240 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}} \approx 1.2 \text{ V}$$