Chalmers, Institutionen för Teknisk Fysik
Göran Wahnström

Dugga 2 i FTF140 Termodynamik och statistisk mekanik för F3

Tid och plats: Onsdagen den 7 okt. 2015, kl 13.15-15.00, HA1
Hjälpmedel: Chalmersgodkänd räknare
Bedömning: Varje uppgift kan ge en halv eller en hel poäng som adderas till tentamensresultatet läsåret 2015/2016.

1. Betrakta ett system som är i termisk och mekanisk kontakt med en reservoar med temperaturen T och trycket P. Visa utgående från 1:a och 2:a huvudsatsen att vid jämvikt gäller att Gibbs fria energi $G = U + PV - TS$ är minimum, där U, V och S är systemets energi, volym respektive entropi.

2. Rita upp ett schematiskt fasdiagram (trycket P som funktion av temperaturen T) för vatten. Läget av de tre olika faserna fast (is), flytande och gas (vattenånga) ska framgå. Du ska också markera läget av trippelpunkten och kritiska punkten. Ange dessutom trycket 1 atm på y-axeln och temperaturerna 0 °C och 100 °C på x-axeln. För vatten gäller att det expanderar när det fryser. Detta påverkar utseendet av fasdiagrammet på ett speciellt sätt. Vilket?

3. Betrakta ett system som kan befinna sig i två olika energinivåer, med energin $-\epsilon$ respektive $+\epsilon$, och där den övre nivån är tvåfaldigt degenererad. Systemet är i termisk kontakt med en reservoar med temperaturen T. Bestäm systemets energi och värmekapacitet som funktion av temperaturen T.

4. Betrakta en gas av partiklar i den klassiska gränsen. Hastighetsfördelningen ges då av uttrycket

$$f(\boldsymbol{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-mv^2/2kT\right)$$

där $\boldsymbol{v}$ är partikelns hastighet, $v = |\boldsymbol{v}|$ dess fart, m partikelns massa, k Boltzmanns konstant och T temperaturen. Den mest sannolika farten ges av uttrycket

$$v_{max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Teckna ett uttryck för andelen partiklar som har farten $v > 2v_{max}$. Det tecknade uttrycket ska vara rent numeriskt, får t.ex. inte innehålla temperaturen T eller massan m, etc.

Chalmers
Institutionen för Teknisk Fysik
Anders Lindman, 2015-10-05

Lösningar till Dugga 2 i FTF140 Termodynamik och statistisk mekanik

Uppgift 1

Då Gibbs fria energi ges av

$$G = U + PV - TS$$

ges en förändring i G av

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P - T\Delta S - S\Delta T$$

Jämvikt med reservoaren ger att $\Delta T = 0$ och $\Delta P = 0$ vilket reducerar ovanstående uttryck till

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$$

Enligt den första huvudsatsen så gäller att

$$\Delta U = Q + W = Q - P\Delta V$$

där det sista steget gäller om enbart tryck-volymarbete utförs på systemet. Kombinationen av de ovanstående två uttrycken ger

$$\Delta G = Q - T\Delta S$$

Enligt den andra huvudsatsen så gäller att

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}$$

vilket tillsammans med föregående uttryck ger förhållandet

$$\Delta G \leq 0$$

vilket betyder att G antingen minskar eller är konstant. Således är G minimum vid jämvikt.

Uppgift 2

För fasdiagramet av vatten se figur 5.11 i kursboken. Att vatten expanderar när det fryser bidrar till att lutningen på koexistenskurvan mellan flytande och fast form är negativ.

Uppgift 3

Tillståndssumman för systemet ges av

$$Z = \sum_i g_i e^{-E_i/kT} = e^{\epsilon/kT} + 2e^{-\epsilon/kT}.$$

Med tillståndssumman kan energin beräknas enligt

$$U = \sum_i E_i g_i \frac{e^{-E_i/kT}}{Z} = \frac{-\epsilon e^{\epsilon/kT} + 2\epsilon e^{-\epsilon/kT}}{e^{\epsilon/kT} + 2e^{-\epsilon/kT}} = \frac{\epsilon\left(2 - e^{2\epsilon/kT}\right)}{2 + e^{2\epsilon/kT}}.$$

Genom derivering av U med avseende på T får vi värmekapaciteten. För att göra beräkningar enklare använder vi substitutionen $\beta = 1/kT$ vilket ger

$$\begin{aligned} C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial \beta}{\partial T}\frac{\partial U}{\partial \beta} &= \left(-\frac{1}{kT^2}\right) \cdot \frac{\epsilon\left[-2\epsilon e^{2\epsilon\beta}\left(2 + e^{2\epsilon\beta}\right) - 2\epsilon e^{2\epsilon\beta}\left(2 - e^{2\epsilon\beta}\right)\right]}{(2 + e^{2\epsilon\beta})^2} \\ &= 8k\left(\frac{\epsilon}{kT}\right)^2 \frac{e^{2\epsilon/kT}}{\left(2 + e^{2\epsilon/kT}\right)^2}. \end{aligned}$$

Uppgift 4

Med den givna hastighetsfördelningen kan sannolikheten för att en partikels fart överstiger $2v_{\mathrm{max}}$ beräknas enligt

$$\begin{aligned} P(v > 2v_{\mathrm{max}}) &= \int_{|\mathbf{v}|>2v_{\mathrm{max}}} f(\mathbf{v})\,d\mathbf{v} = \int_{|\mathbf{v}|>2v_{\mathrm{max}}} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} d\mathbf{v} \\ &= \frac{1}{\pi^{3/2} v_{\mathrm{max}}^3} \int_{|\mathbf{v}|>2v_{\mathrm{max}}} e^{-(v/v_{\mathrm{max}})^2} d\mathbf{v}. \end{aligned}$$

För att lösa integralen går vi över till sfäriska koordinater vilket ger

$$P(v > 2v_{\mathrm{max}}) = \frac{1}{\pi^{3/2} v_{\mathrm{max}}^3} 4\pi \int_{2v_{\mathrm{max}}}^{\infty} v^2 e^{-(v/v_{\mathrm{max}})^2} dv = \frac{4}{\sqrt{\pi} v_{\mathrm{max}}^3} \int_{2v_{\mathrm{max}}}^{\infty} v^2 e^{-(v/v_{\mathrm{max}})^2} dv.$$

Slutligen för att göra uttrycket helt numeriskt kan vi använda oss av variabelsubstitutionen $x = v/v_{\mathrm{max}}$ vilket ger

$$P(v > 2v_{\mathrm{max}}) = \frac{4}{\pi^{1/2} v_{\mathrm{max}}^3} \int_2^{\infty} (xv_{\mathrm{max}})^2 e^{-x^2} v_{\mathrm{max}}\, dx = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_2^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx.$$