

Tentamen Termodynamik och statistisk mekanik (FTF140/FYP300)

Tid: 30 oktober 2020, 8.30-13.30

Examinator: Henrik Grönbeck, 070-2862459

Hjälpmedel: Alla

Betygsgränser FTF140 (inkluderat bonuspoäng): Betyg 3: 17 p, betyg 4: 25 p, betyg 5: 31 p.

Betygsgränser FYP300 (inkluderat bonuspoäng): Betyg G: 17 p, betyg VG 28 p.

1. Betrakta en gas med O_2 molekyler som följer Maxwells fartfördelning.
 - (a) Det första elektroniskt exciterade tillståndet för molekylen ligger 1.00 eV över grundtillståndet. Antag att två O_2 molekyler kolliderar så att de förlorar all translationsenergi och exciterar molekylen till första elektroniskt exciterade tillståndet. Vilken temperatur skall gasen ha för att molekyler med gasens medelhastighet skall kunna åstadkomma excitationen i en molekyl? (2p)
 - (b) Vibrationsnivåerna för O_2 är $E_n = (\frac{1}{2} + n)\hbar\omega$ där $\omega = 1580 \text{ cm}^{-1}$ och n ett kvanttal. Vid vilken temperatur börjar vibrationen bidra till gasens värmekapacitet? Vad är värmekapaciteten när temperaturen är tillräckligt hög för att vibrationen skall bidra? (2p)

Lösning:

Molekylerna är Maxwell-Boltzmann fördelade:

$$D(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{1}{2}mv^2/k_B T}$$

Medelhastigheten ges av:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

Första elektroniskt exciterade tillståndet för O_2 är ΔE och ligger 1.00 eV över grundtillståndet. Två molekyler kolliderar och förlorar all translations energi:

$$\Delta E = 2 \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = m \bar{v}^2 = \frac{8k_B T}{\pi}$$

Detta ger att:

$$T = \frac{\pi \Delta E}{8k_B} \approx 4500 K$$

Vibrationsnivåerna är kvantiserade och beskrivs av:

$$E_n = \left(\frac{1}{2} + n\right)\hbar\omega$$

ω är för O_2 1580 cm^{-1} . Temperaturen T_{vib} när vibrationerna börjar bidra är när $\hbar\omega$ är av samma storleksordning som $k_B T_{vib}$.

$$\hbar\omega = k_B T_{vib}$$

ger att:

$$T_{vib} = \frac{\hbar\omega}{k_B} \approx 2300K$$

Värmekapaciteten ges av:

$$C_V = \frac{f}{2}k_B$$

När vibrationer bidrar är temperaturen så hög att även rotationer bidrar. Antalet frihetsgrader (f) är därför $3 + 2 + 2 = 7$ för translationer, rotationer och vibrationer. Värmekapaciteten per molekyl är därför:

$$C_V = \frac{7}{2}k_B$$

2. Betrakta en mol av en ideal gas. Gasen har initialt temperatur T_1 och volym V_1 . Temperatur och volym ändras till T_2 och V_2 . Härled ett uttryck för entropiförändringen från den termodynamiska identiteten. (3p)

Lösning:

Den termodynamiska identiteten med konstant antal partiklar ges av:

$$dU = TdS - PdV$$

Vi har således:

$$dS = \frac{1}{T}(dU + PdV)$$

Vi använder att $dU = C_V dT$ vilket ger:

$$dS = \frac{1}{T}(C_V dT + PdV)$$

Med ideala gaslagen för en mol ($PV = RT$) får vi:

$$dS = \frac{1}{T}(C_V dT + \frac{RT}{V} dV) = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV$$

I T/V -fasdiagrammet går vi först dT och sedan dV . Integration ger:

$$\Delta S = C_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

3. En vattenkraftverksdamms djup är 110 meter. Temperaturskillnaden mellan yt- och bottenvattnet är $10\text{ }^\circ\text{C}$. Temperaturdifferensen används för att utvinna energi genom en ideal värmemotor. Hur mycket energi kan utvinnas per kilogram vatten? Ytvattnet kan antas vara $20\text{ }^\circ\text{C}$. (2p)

Lösning:

Med hundra procentig verkningsgrad är energin som kan utvinnas för ett kilogram:

$$Q = C_V(T_h - T_c)$$

C_V är värmekapaciteten för vatten $C_V = 4.19 \times 10^3 \text{ J}/(\text{K kg})$. Carnot-processen är värmemotorn med den största möjliga verkningsgraden. Verkningsgraden för Carnot processen är:

$$e = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

Energien (E) som kan utvinnas är därför:

$$E = eQ = \left(1 - \frac{T_c}{T_h}\right) C_V(T_h - T_c)$$

$$E = C_V \frac{(T_h - T_c)^2}{T_h}$$

$$E = 4.19 \times 10^3 \frac{10^2}{298} \approx 1.4 \text{ kJ}$$

4. Den kosmiska bakgrundsstrålningen utgörs av svartkroppsstrålning motsvarande en temperatur på omkring 3 K. Strålningen kan ses som effekten av en adiabatisk expansion av en mycket varmare fotongas som uppstod vid big bang.

- (a) Varför är expansionen adiabatisk snarare än isoterm? (0.5p)
- (b) Antag att universum under de närmaste 10^{10} åren expanderar till den dubbla volymen. Vilken temperatur kommer bakgrundsstrålningen ha om 10^{10} år? (2.5)
- (c) Beräkna energitätheten för bakgrundsstrålningen om 10^{10} år. (1p)

Lösning:

Systemet är isolerat varför expansionen är adiabatisk.

Den utstrålade energidensiteten ges av:

$$u \propto T^4$$

Den totala utstrålade energin för volymen V ges av:

$$U \propto VT^4$$

Den termodynamiska identiteten är:

$$dU = TdS - PdV$$

För konstant volym har vi:

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \propto VT^3$$

Eftersom processen är adiabatisk gäller:

$$V_i T_i^3 = V_f T_f^3$$

Detta ger för den finala temperaturen T_f :

$$T_f = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{1/3} T_i = \left(\frac{1}{2}\right)^{1/3} 3 \approx 2.38 \text{ K}$$

Energitätheten ges av:

$$\frac{U}{V} = \frac{8\pi^5(k_B T_f)^4}{15(hc)^3} \approx 2.4 \times 10^{-14} \text{ J/m}^3$$

5. Gravitationen försummas vanligtvis i behandling av gaser eftersom energibidraget är liten i förhållande till andra bidrag. Hur påverkas värmekapaciteten om gravitationen inkluderas? Analysera detta genom att betrakta en cylinder med höjd L och area A som är fylld med en ideal monoatomisk gas. Gasatomerna har massan m och påverkas av gravitationsaccelerationen g . Gasens temperatur är T .

(a) Härled ett uttryck för värmekapaciteten per gasatom. (2p)

(b) Beräkna värmekapaciteten i gränserna då $T \rightarrow 0$ och $T \rightarrow \infty$. (2p)

Lösning:

Gasatomerna har en medel kinetisk energi som enligt ekvipartitionsteoremet ges av $3k_B T/2$. Om vi tar med gravitationsbidraget för gasatomerna i cylindern ges medelenergin av:

$$U = \frac{3}{2}k_B T + mg\bar{z}$$

Här betecknar \bar{z} medelhöjden för atomerna i cylindern. Boltzmannfördelning gäller varför medelhöjden kan beräknas enligt:

$$\bar{z} = \frac{\int_0^L z e^{-mgz} dz}{\int_0^L e^{-mgz} dz}$$

$$\bar{z} = \frac{k_B T}{mg} \left(1 - \frac{mgL/k_B T}{(e^{mgL/k_B T} - 1)}\right)$$

Detta ger för medelenergin:

$$U = \frac{5}{2}k_B T - \frac{mgL}{(e^{mgL/k_B T} - 1)}$$

Värmekapaciteten ges av:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{5}{2}k_B - \left(\frac{mgL}{k_B T}\right)^2 k_B \frac{e^{mgL/k_B T}}{(e^{mgL/k_B T} - 1)^2}$$

Då $T \rightarrow 0$ gäller att $C_V \rightarrow \frac{5}{2}k_B$.

Då $T \rightarrow \infty$ gäller att $C_V \rightarrow \frac{3}{2}k_B$.

Notera att $(mg/k_B T)$ är $\ll 1$ för alla temperaturer där ideala gaslagen är giltig för riktiga atomer. När temperaturen är så låg att gravitationen i modellen som undersökts ger bidrag har gasen redan kondenserat.

6. Betrakta tre icke växelverkande partiklar som var och en kan befinna sig i tre tillstånd med energierna 0 , Δ och 2Δ . Partiklarna kan beskrivas med en kanonisk ensemble med temperatur T .

(a) Bestäm tillståndssumman om partiklarna är oskiljbara fermioner. (1p)

(b) Bestäm tillståndssumman om partiklarna är åtskiljbara. (2p)

(c) Bestäm medelenergi och värmekapaciteten om partiklarna är åtskiljbara. (2p)

Lösning:

För fermioner som är oskiljbara gäller Pauliprincipen. För systemet finns därför bara ett möjligt tillstånd, nämligen tillståndet där varje fermion ockuperar ett unikt tillstånd. Tillståndssumman ges i detta fall av:

$$Z = e^{-(0+\Delta+2\Delta)/k_B T} = e^{-3\Delta/k_B T} = e^{-3\Delta\beta}$$

För åtskiljbara partiklar kan varje partikel ta de tre olika energitillstånden oberoende av varandra. Tillståndssumman för en partikel ges av:

$$Z_1 = 1 + e^{-\Delta\beta} + e^{-2\Delta\beta}$$

Den totala tillståndssumman ges av:

$$Z = (1 + e^{-\Delta\beta} + e^{-2\Delta\beta})^3$$

Medelenergin kan beräknas från tillståndssumman genom:

$$\bar{U} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z$$

Detta ger:

$$\bar{U} = 3\Delta \frac{e^{-\Delta\beta} + 2e^{-2\Delta\beta}}{(1 + e^{-\Delta\beta} + e^{-2\Delta\beta})}$$

7. Ångtrycket för bensen följer det empiriska uttrycket:

$$\ln(P) = 16.752 - \frac{3229.86}{T} - \frac{118345}{T^2}$$

Trycket i formeln är angivet i torr och temperaturen i kelvin. Formeln gäller från rumstemperatur till kokpunkten vid 353.24 K. Vid kokpunkten är entalpiförändringen 30.8 kJ/mol och volymen för bensen i vätskefas 96 cm³/mol.

- (a) Vid kokpunkten: Vad är volymen för en mol bensengas vid jämviktstryck? (3.5p)
(b) Vad är molvolymen för gasen vid samma förhållanden som i (a) om istället ideala gaslagen används? (0.5p)

Lösning:

Clausius-Claperyons förhållande ger lutningen på fasjämviktlinjen:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V}$$

L anger omvandlingsentalpin. Vi söker ΔV :

$$\Delta V = \frac{L}{T(dP/dT)}$$

$$\frac{dP}{dT} = P \frac{\partial \ln P}{\partial T}$$

Från det givna uttrycket för ångtrycket har vi:

$$\frac{dP}{dT} = P \left(\frac{3229.86}{T^2} + \frac{2 \times 118345}{T^3} \right)$$

Vid kokpunkten beräknar vi dP/dT till 0.0312 atm/K. Notera att ångtrycket vid kokpunkten ges av standardtryck (1 atm).

Volymen för gasen ges av:

$$V_g = \frac{L}{T(dP/dT)} + V_l = 27.6 + 0.096 = 27.7 \text{ liter/mol}$$

Om vi istället använder ideala gaslagen erhålles:

$$\Delta V = \frac{RT}{P} = 29.0 \text{ liter/mol}$$