

Tentamen Termodynamik och statistisk mekanik (FTF140/FYP300)

Tid: 4 januari 2021, 8.30-13.30

Examinator: Henrik Grönbeck, tillgänglig per telefon 070-2862459

Hjälpmiddel: 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 som initialt har volymen 10 liter vid standard tryck. Gasen komprimeras isotermt till 1 liter och expanderas därefter adiabatiskt till 10 liter.
 - (a) Skriv ned relevanta samband och rita upp processen i ett pV-diagram för dels en monoatomisk gas och dels en diatomisk gas. (3p)
 - (b) Utförs totala arbetet på eller av gasen? Motivera svaret. (1p)
 - (c) Utförs mer eller mindre arbete för den diatomiska gasen jämfört med den monoatomiska gasen? Motivera svaret. (1p)

Lösning:

Se figuren. Gasen komprimeras isotermt från A till B och expanderas därefter adiabatiskt från B till C. För den isoterma processen gäller:

$$PV = k_B N T = \text{konstant}$$

Vi kan således skriva:

$$P_A V_A = P_B V_B$$
$$P_B = \frac{V_A}{V_B} P_A = \frac{10}{1} = 10 \text{ bar}$$

För den adiabatiska processen gäller:

$$PV^\gamma = \text{konstant}$$

Vilket ger:

$$P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma$$
$$P_C = \left(\frac{V_B}{V_C}\right)^\gamma P_B = \left(\frac{1}{10}\right)^\gamma 10 = 10^{1-\gamma} \text{ bar}$$

P_B är 10 bar och P_C är $10^{1-\gamma}$ bar. Den adiabatiska koefficienten γ ges av:

$$\gamma = \frac{f+2}{f}$$

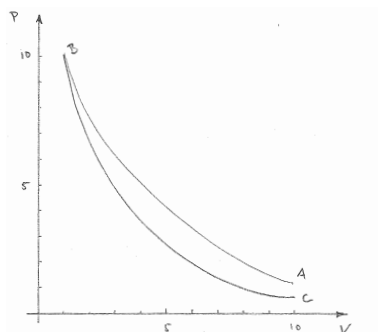
där f är antalet frihetsgrader. För den monoatomiska gasen har vi $f = 3$ och för den diatomiska gasen att $f = 5$ (givet att temperaturen inte är så hög att vibrationen är exciterad). Med dessa värden får vi att P_C är 0.215 bar för den monoatomiska gasen och 0.398 bar för den diatomiska gasen.

Arbetet ges av:

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

Eftersom arean under den isoterma kurvan är större än arean under den adiabatiska kurvan så är arbetet positivt vilket betyder att arbete utförs på gasen.

Eftersom P_C är lägre för den monoatomiska gasen än för den diatomiska gasen så utförs mer arbetet på den monoatomiska gasen.



2. Betrakta ett system som består av en blandning av två ideala gaser A och B. Systemet har N_A partiklar A och N_B partiklar B. Givet ett konstant partialtryck för gasen A, visa att den kemiska potentialen för A inte påverkas av närvaron av B. (2p)

Lösning:

Antag att vi har N_A A-partiklar och N_B B-partiklar. Totala antalet partiklar är $N = N_A + N_B$. Fraktionen av A och B är således:

$$x_A = \frac{N_A}{N}$$

$$x_B = \frac{N_B}{N}$$

Låt P vara totala trycket. Partialtrycken för A och B ges av:

$$P_A = x_A P = x_A N k_B T / V = N_A k_B T / V$$

$$P_B = x_B P = x_B N k_B T / V = N_B k_B T / V$$

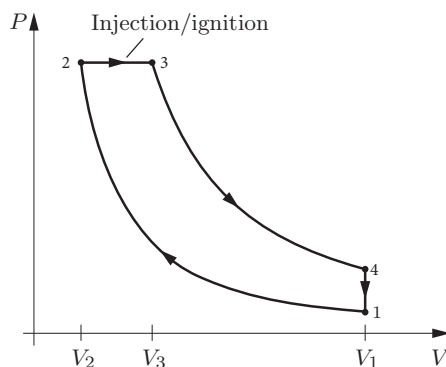
Om partialtrycken är konstanta är även antalet partiklar av A och B konstant. Situationen för A påverkas inte om antalet partiklar för B ändras. Totala entropin för systemet ges av:

$$S_{TOT} = S_A(U_A, N_A, V) + S_B(U_B, N_B, V)$$

Den kemiska potentialen för A ges av:

$$\mu_A = -T \left(\frac{\partial S_{TOT}}{\partial N_A} \right)_{U,V,N_B} = -T \left(\frac{\partial S_A}{\partial N_A} \right)_{U,V}$$

Vi ser att μ_A inte påverkas av närvaron av B. (Vi antar att gaserna är ideala vilket betyder att U_A och U_B inte påverkas av närvaron av den andra gasen.)



3. En dieselmotor antas arbeta enligt den idealiserade cykeln i figuren ovan. Gasen komprimeras adiabatiskt från volymen V_1 till volymen V_2 . Därefter expanderar den vid konstant tryck till volymen V_3 . Den tar då upp värme från det förbrända bränslet. Gasen expanderar därefter adiabatiskt till ursprungsvolymen V_1 . Avgaserna släpps ut genom att en ventil öppnas. Ventilöppningen kan approximeras med trycksänkning där värme avges och gasen återgår till begynnelsestillståndet. Man kan anta att det är en konstant mängd gas som genomgår den cykliska processen. Gasen kan approximeras med en idealgas med konstant värmekapacitet (C_p och C_V). Den adiabatiska koefficienten är $\gamma = C_p/C_V$. Alla processer kan antas vara ideala kvasistatiska processer. Beteckna kompressionsförhållandet med $r = V_1/V_2$ och injektionskvoten med $q = V_3/V_2$.

- (a) Bestäm motorns verkningsgrad uttryckt i r , q och γ . (4p)
 (b) För ett givet kompressionsförhållande, har dieselmotorn högre eller lägre verkningsgrad än Ottomotorn? Motivera svaret. (1p)

Lösning:

Processen består av två adiabatiska delar $1 \rightarrow 2$ och $3 \rightarrow 4$, en isobar $2 \rightarrow 3$ samt en isokor process $4 \rightarrow 1$. Verkningsgraden (η) ges av:

$$\eta = \frac{W_{net}}{Q_{in}} = \frac{Q_{in} - Q_{out}}{Q_{in}} = 1 - \frac{Q_{out}}{Q_{in}}$$

där W_{net} är nettoarbetet, Q_{in} är den tillförda värmen och Q_{ut} är den avgivna värmen. Värme tillförs i processen 2→3 av avges i processen 4→1. Vi har:

$$Q_{in} = C_P(T_3 - T_2)$$

$$Q_{ut} = C_V(T_4 - T_1)$$

Eftersom $C_P/C_V = \gamma$ kan vi skriva:

$$\eta = 1 - \frac{Q_{ut}}{Q_{in}} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

För de adiabatiska processerna har vi:

$$TV^{\gamma-1} = \text{konstant}$$

Vilket ger:

$$\begin{aligned} T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_2^{\gamma-1} \\ T_3 V_3^{\gamma-1} &= T_4 V_4^{\gamma-1} = T_4 V_1^{\gamma-1} \end{aligned}$$

Den ideala gaslagen ($PV = Nk_B T$) ger för processen 2→3:

$$\frac{T_2}{V_2} = \frac{T_3}{V_3}$$

Med detta kan vi skriva:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_3 \left(\frac{V_3}{V_1}\right)^{\gamma-1} - T_2 \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_3 \left(\frac{V_3}{V_1}\right)^{\gamma-1} - T_2 \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}}{T_2 \left(\frac{V_3}{V_2} - 1\right)}$$

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \left(\frac{1}{r}\right)^{\gamma-1} \frac{q^\gamma - 1}{q - 1}$$

där $r = V_1/V_2$ och $q = V_3/V_2$. γ är 7/5 för en diatomisk gas om vibrationen inte är exciterad.

För Ottomotorn är verkningsgraden:

$$\eta_O = 1 - \left(\frac{1}{r}\right)^{\gamma-1}$$

För dieselmotorn är verkningsgraden enligt ovan:

$$\eta_D = 1 - \frac{1}{\gamma} \left(\frac{1}{r}\right)^{\gamma-1} \frac{q^\gamma - 1}{q - 1} = 1 - \left(\frac{1}{r}\right)^{\gamma-1} \alpha$$

Eftersom $\alpha > 1$ är verkningsgraden högre för Ottomotorn än för Dieselmotorn.

4. Ett system har två energinivåer E_0 och E_1 varav det lägre är odegenererat medan det högre är tvåfaldigt degenererat. Bestäm systemets entropi och värmekapacitet som funktion av temperaturen T . Ange speciellt gränsvärdena för $T \rightarrow 0$ och $T \rightarrow \infty$. (4p)

Lösning:

Tillståndssumman ges av:

$$Z = e^{-\beta E_0} + 2e^{-\beta E_1} = e^{-\beta E_0}(1 + 2e^{-\beta \Delta E})$$

där $\beta = 1/k_B T$ och $\Delta E = E_1 - E_0$.

Helmholtz fria energi ges av:

$$F = -k_B T \ln Z = E_0 - k_B T \ln(1 + 2e^{-\beta \Delta E})$$

Entropin ges av:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k_B \left[\ln(1 + 2e^{-\beta \Delta E}) + \frac{2\beta \Delta E e^{-\beta \Delta E}}{1 + 2e^{-\beta \Delta E}} \right]$$

Då $T \rightarrow 0$ gäller att $\beta \Delta E \rightarrow \infty$ och $e^{-\beta \Delta E} \rightarrow 0$. Eftersom $e^{-\beta \Delta E} \rightarrow 0$ snabbare än $\beta \Delta E \rightarrow \infty$ kommer $S \rightarrow 0$.

Då $T \rightarrow \infty$ gäller att $\beta \Delta E \rightarrow 0$. Vi kan Taylor utveckla:

$$S = k_B \left[\ln(1 + 2(1 - \beta \Delta E)) + \frac{2\beta \Delta E(1 - \beta \Delta E)}{1 + 2(1 - \beta \Delta E)} \right] \approx k_B \ln 3$$

Energien ges av:

$$E = F + TS$$

$$E = E_0 + \frac{2\Delta E}{(2 + e^{\beta \Delta E})}$$

Värmekapaciteten ges av:

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

$$C_V = k_B (\beta \Delta E)^2 \frac{2e^{\beta \Delta E}}{(2 + e^{\beta \Delta E})^2}$$

$C_V \rightarrow 0$ både då $T \rightarrow 0$ och när $T \rightarrow \infty$. Då $T \rightarrow 0$ går $\beta \Delta E \rightarrow \infty$. Eftersom det går snabbare i nämnare än i täljaren går $C_V \rightarrow 0$. Då $T \rightarrow \infty$ går $\beta \Delta E \rightarrow 0$ vilket gör att C_V går mot 0 som $(\beta \Delta E)^2$.

5. Vad är yttemperaturen på neptunus? Antag att solen och planeten kan behandlas som svarta kroppar och bortse från andra värmekällor än solen. Avståndet mellan solen och neptunus är 4.5×10^9 km. Solens och neptunus radier är 7×10^5 km och 2.2×10^4 km. Solens yta har temperaturen 6000 K. (2p)

Lösning:

Vi betraktar solen och neptunus som svarta kroppar. Effekten per areaenhet (P/A) ges av Stefans lag:

$$\frac{P}{A} = \sigma T^4$$

där σ är Stefan-Boltzmanns konstant. Om neptunus endast värms upp av solen gäller för effekten vid jämvikt:

$$4\pi R_s^2 \sigma T_s^4 \frac{\pi R_n^2}{4\pi R_{sn}^2} = 4\pi R_n^2 \sigma T_n^4$$

$\frac{\pi R_n^2}{4\pi R_{sn}^2}$ är den fraktion av den utstrålade effekten från solen som når neptunus. Temperaturen för neptunus ges av:

$$T_n = \frac{1}{4^{1/4}} T_s \left(\frac{R_s}{R_{sn}}\right)^{1/2}$$

Givet avstånden får vi $T_n = 53$ K.

6. Aragonit och kalcit är två fasta faser av kalciumkarbonat (CaCO_3). Data för faserna vid standard tryck och temperatur finns i tabellen. ΔG_f och ΔH_f är Gibbs fria energi och entalpi för formation i förhållande till referenssubstanter. V är volymen.
- Vilken form av kalciumkarbonat är stabil vid standard tryck och temperatur? (1p)
 - Antag att temperaturen är 25 °C. Vid vilket tryck har bägge formerna samma stabilitet? (2p)
 - Antag att trycket är 1 bar. Vid vilken temperatur har bägge formerna samma stabilitet? (2p)

Ledning: Antag att ΔH_f och volymerna är temperatur- och tryckoberoende.

	ΔG_f (kJ/mol)	ΔH_f (kJ/mol)	V (cm ³ /mol)
Aragonit	-1128.47	-1207.85	33.93
Kalcit	-1129.51	-1207.68	36.90

Lösning:

Från tabellen har vi att: $\Delta G_f(\text{Kalcit}) < \Delta G_f(\text{Aragonit})$ vilket betyder att kalcit är den stabila formen vid standard tryck och temperatur.

Vi söker trycket då:

$$G_A(P) - G_K(P) = 0$$

där G_A och G_K betecknar Gibbs fria energi för de två faserna. Vi har den termodynamiska identiteten:

$$dG = -SdT + VdP = VdP$$

$$G_A = G_A^\circ + V_A dP$$

$$G_K = G_K^\circ + V_K dP$$

$$G_A(P) - G_K(P) = G_A^\circ + V_A dP - G_K^\circ - V_K dP = 0$$

$$dP = \frac{G_A^\circ - G_K^\circ}{V_K - V_A}$$

Trycket ges av $P = P^\circ + dP = 3503$ bar.

För att se vid vilken temperatur de bägge faserna har samma stabilitet använder vi den termodynamiska identiteten med konstant tryck:

$$dG = -SdT$$

För att bestämma S för de två faserna använder vi:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - TS$$

och antar att ΔH_f och S inte beror av tryck och temperatur. S (kalcit) = 0.2623 kJ/molK och S (aragonit) = 0.2664 kJ/molK. Skillnaden i entropi mellan de två faserna är 4.1 J/molK.

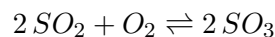
Faserna har samma stabilitet då:

$$G_A(T) - G_K(T) = H_A^\circ - TS_A - H_K^\circ + TS_K = 0$$

$$T = \frac{H_A^\circ - H_K^\circ}{S_A - S_K} = \frac{170}{4.1}$$

Temperaturen vid samma stabilitet är 42 K.

7. Betrakta gasfas reaktionen:



Jämviktskonstanten vid 960 K är $K=10$. Antag en situation där partialtrycken är 1×10^{-3} bar (SO_2), 0.2 bar (O_2) och 1×10^{-4} bar (SO_3). Beräkna ΔG och bestäm reaktionens riktning. (3p)

Ledning: Antag att trycken är tillräckligt låga så att $\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(P_i/P^\circ)$, där $\mu_i(T, P)$ är den kemiska potentialen för gasen i .

Lösning:

För jämviktskonstanten gäller:

$$K = \left(\frac{P_{SO_3}^2 P^\circ}{P_{O_2} P_{SO_2}^2} \right)_{eq} = e^{-\Delta G^\circ / k_B T}$$

Notera att detta inte är trycken givna i uppgiften utan jämvikts(partial)trycken.

För den kemiska potentialen har vi allmänt:

$$\mu = \mu^\circ + k_B T \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

Vid godtyckligt tryck gäller att ändringen i Gibbs fria energi är:

$$\Delta G = 2\mu_{SO_3} - \mu_{O_2} - 2\mu_{SO_2} = 2\mu_{SO_3}^\circ - \mu_{O_2}^\circ - 2\mu_{SO_2}^\circ + k_B T \ln\left(\frac{P_{SO_3}^2 P^\circ}{P_{O_2} P_{SO_2}^2}\right)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + k_B T \ln\left(\frac{P_{SO_3}^2 P^\circ}{P_{O_2} P_{SO_2}^2}\right) = \Delta G^\circ + k_B T \ln(Q)$$

$$\Delta G = -k_B T \ln(K) + k_B T \ln(Q) = k_B T \ln\left(\frac{Q}{K}\right)$$

$Q = 0.05$ och $K = 10$. Eftersom $Q < K$ är $\Delta G < 0$. Reaktionen går därmed från vänster till höger. $\Delta G = -42$ kJ/mol vid 960 K.