

Tentamen Termodynamik och statistisk mekanik (FTF140/FYP300)

Tid: 30 oktober 2021, 8.30-12.30

Examinator: Henrik Grönbeck (070-2862459)

Hjälpmedel: Physics Handbook, Beta Mathematics Handbook, av Chalmers godkänd miniräknare

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 ideala gaslagen $PV = k_B NT$.

- (a) Beskriv hur ideala gaslagen kan härledas från kvantfysik och statistisk mekanik. Du behöver inte utföra härledningens alla steg men skall beskriva de konceptuella stegen och vilka approximationer som görs. (3p)
- (b) Sackur-Tetrodes ekvation beskriver entropin hos en ideal gas. Ekvationen härleddes utan att ha tillgång till kvantmekanik. Beskriv hur ekvationen kan härledas utan att känna till kvantmekanik. (3p)

Lösning:

Vi betraktar en kanonisk ensemble (NVT) som tillämpas för system med givet V och N . Systemet är i termisk jämvikt med en reservoar som har temperaturen T . Sannolikheten (P_i) för att finna systemet i ett mikrotillstånd i ges av Boltzmannfördelningen:

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-E_i/k_B T}$$

Här är E_i energin för tillståndet i och Z är tillståndssumman:

$$Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T}$$

Energierna i Boltzmannfördelningen ges av lösningen av Schrödingerekvationen för en partikel i en låda. Energierna i en dimension ges av:

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

Här är L är lådans längd och n kvanttalet ($n = 1, 2, 3, \dots$). Tillståndssumman ges av:

$$Z_{1D} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-E_n/k_B T} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-h^2 n^2 / 8mL^2 k_B T}$$

Eftersom tillstånden ligger tätt kan summan ersättas med en integral.

$$Z_{1D} = \int_0^\infty e^{-h^2 n^2 / 8mL^2 k_B T} dn = \sqrt{\frac{2\pi m k_B T}{h^2}} L = L/v_{th}$$

För tre dimensioner blir resultatet:

$$Z_{3D} = L^3 / v_{th}^3 = V / v_{th}^3$$

Partiklarna är oskiljbara vilket ger att tillståndssumman för N partiklar är:

$$Z = \frac{1}{N!} (V/v_{th})^N$$

Med tillståndssumman kan vi beräkna Helmholtz fria energi (F) enligt:

$$F = -k_B T \ln Z$$

Enligt Stirlings formel:

$$\ln Z = N(\ln V - \ln N - \ln v_{th} + 1)$$

Vilket ger:

$$F = -k_B T N(\ln V - \ln N - \ln v_{th} + 1)$$

Trycket ges av:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{N k_B T}{V}$$

Vi har således ideala gaslagen:

$$PV = N k_B T$$

Sackur-Tetrodes ekvation ger entropin för en monoatomisk gas:

$$S = k_B N \left\{ \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m U}{3N h^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right\}$$

Ekvationen härleds från Boltzmanns uttryck för entropi:

$$S = k_B \ln \Omega$$

För att få multipliciteten (antal möjliga tillstånd) Ω krävs en diskretisering av fasrummet. Detta är ett sätt att införa kvantmekanik i en klassisk härledning. Diskretiseringen görs genom att i en dimension anta $\Delta x \Delta p_x = h$. Rums- och rörelsekoordinater är oberoende varför vi för en partikel kan skriva:

$$\Omega(1, V, U) = \Omega_V \Omega_p = \frac{V W_3}{(\Delta x \Delta p_x)^3} = \frac{V W_3}{h^3}$$

För N oskiljbara partiklar blir detta:

$$\Omega(N, V, U) = \frac{V^N W_{3N}}{N! h^{3N}}$$

Genom att använda Stirlings formel erhålles Sackur-Tetrodes ekvation.

2. Ett isblock skall utnyttjas för att utvinna arbete. Storleken på arbetet beror på omgivningen och isblocket transporteras till en öken. Isblocket fungerar i öknen som en lågtemperaturreervoar och ökensanden som högtemperaturreervoar för en värmemotor. Ökensanden har temperaturen $60\text{ }^\circ\text{C}$. Hur mycket arbete kan maximalt erhållas? Isblocket har massan 1000 ton och initialt temperaturen $0\text{ }^\circ\text{C}$. Ange svaret i Joule. (4p)

Lösning:

Vi antar att all värme kan utnyttjas som arbete. Vi studerar de två processerna att 1) isen smälter och 2) att det smälta vattnet värms upp. Värmekapaciteten för vatten ($c_{\text{H}_2\text{O}}$) ges enligt Physics Handbook av $4.19 \times 10^3\text{ J/kgK}$. Omvandlingsvärmens (latent heat, L) för vatten är enligt Physics Handbook $333 \times 10^3\text{ J/kg}$.

Energikonservering för första processen ger:

$$Q_{sand} = W_1 + Q_{is}$$

Q_{sand} är värmen som sanden avger, W_1 är arbetet och Q_{is} är värmen för att smälta isen. Q_{is} ges för M kg is av omvandlingsvärmens:

$$Q_{is} = M L = 10^6 \times 333 \times 10^3 = 333 \times 10^9\text{ J}$$

Ändringen av total entropi för processen (ΔS_1) är:

$$\Delta S_1 = -\frac{Q_{sand}}{T_{sand}} + \frac{Q_{is}}{T_{is}} \geq 0$$

Vilket ger:

$$Q_{sand} \leq \frac{T_{sand}}{T_{is}} Q_{is}$$

Arbetet för första processen är således:

$$W_1 = Q_{sand} - Q_{is} \leq \left(\frac{T_{sand}}{T_{is}} - 1\right)Q_{is}$$

$$W_1 \leq \left(\frac{333}{273} - 1\right)Q_{is} = 73\text{ GJ}$$

Energikonservering för andra processen ger:

$$Q_{sand} = W_2 + Q_{\text{H}_2\text{O}}$$

Vi kan anta att volymen för vattnet inte ändras varför vi använder:

$$c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)$$

Vilket ger:

$$\Delta S = \int \frac{c_V}{T} dT$$

Ändringen av total entropi för processen (ΔS_2) är:

$$\Delta S_2 = -\frac{Q_{sand}}{T_{sand}} + \int_{273}^{333} \frac{Mc_{H_2O}}{T} dT \geq 0$$

$$Q_{sand} \leq Mc_{H_2O}T_{sand} \ln \frac{333}{273}$$

Detta ger:

$$W_2 = Q_{sand} - Q_{H_2O} \leq Mc_{H_2O}T_{sand} \ln \frac{333}{273} - Mc_{H_2O}(333 - 273) = 26 \text{ GJ}$$

Det totala arbetet är som mest $W_1 + W_2 = 99 \text{ GJ}$.

3. Betrakta ett icke-kvantmekanisk system med N partiklar vid temperaturen T . Varje partikel kan befinna sig i två energinivåer med energierna E_0 och E_1 .
- (a) Beräkna medelenergin per partikel. (1p)
 - (b) Ange medelenergin per partikel då $T \rightarrow 0$ och $T \rightarrow \infty$. (1p)
 - (c) Beräkna värmekapaciteten för systemet med N partiklar. (1p)
 - (d) Beräkna värmekapaciteten då $T \rightarrow 0$ och $T \rightarrow \infty$. (1p)

Lösning:

Systemet är klassiskt varför vi använder Boltzmannfördelning. Sannolikheten för ett tillstånd med energin E_i ges av:

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$$

$\beta = 1/k_B T$ och Z är tillståndssumman som ges av:

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

Energimedelvärdet (\bar{E}) är generellt:

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i}$$

För det studerade systemet är energimedelvärdet per partikel:

$$\bar{E} = \frac{E_0 e^{-\beta E_0} + E_1 e^{-\beta E_1}}{e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1}}$$

Om vi antar att $E_1 > E_0 > 0$ och låter $\Delta E = E_1 - E_0$ kan vi skriva:

$$\bar{E} = \frac{E_0 + E_1 e^{-\beta \Delta E}}{1 + e^{-\beta \Delta E}}$$

Då $T \rightarrow 0$ går \bar{E} mot E_0 .

Då $T \rightarrow \infty$ går \bar{E} mot $\frac{1}{2}(E_0 + E_1)$.

Värmekapaciteten ges av:

$$C_V = N \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V$$

$$C_V = N \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right) \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right)$$

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

Då $T \rightarrow 0$ går C_V mot $N k_B \left(\frac{\Delta E}{k_B T} \right)^2 e^{-\beta \Delta E}$.

Då $T \rightarrow \infty$ går C_V mot $\frac{1}{4} N k_B \left(\frac{\Delta E}{k_B T} \right)^2$.

4. En svart plan yta med temperaturen T_1 är parallell med en svart plan yta med temperaturen T_2 . Energiflödet i vakuum mellan de två ytorna är $J = \sigma(T_1^4 - T_2^4)$. En tredje svart yta placeras mellan de två ursprungliga ytorna.

(a) Beräkna temperaturen på den tredje ytan när energiflödet blivit konstant. (2p)

(b) Hur förhåller sig energiflödet med de tre ytorna till fallet med två ytor? (2p)

Lösning:

Energi flödar från plattan med temperatur T_1 till plattan med temperatur T_2 . Plattan i mitten får temperaturen T_3 . Flödet från 1 till 3 ges av:

$$J_{13} = \sigma(T_1^4 - T_3^4)$$

Flödet från 1 till 3 ges av:

$$J_{32} = \sigma(T_3^4 - T_2^4)$$

När flödena är lika stora har mittenplattan nått sin sluttemperatur.

$$\sigma(T_1^4 - T_3^4) = \sigma(T_3^4 - T_2^4)$$

$$T_3 = \left(\frac{T_1^4 + T_2^4}{2} \right)^{1/4}$$

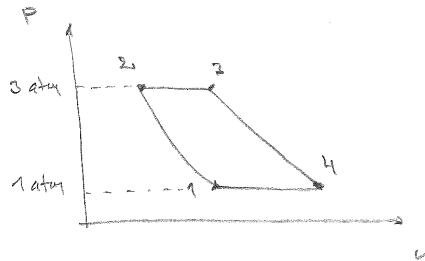
Flödet mellan två plattor är:

$$J_{32} = \sigma(T_3^4 - T_2^4) = \sigma(T_1^4 - T_3^4) = \frac{\sigma}{2}(T_1^4 - T_2^4) = \frac{J}{2}$$

5. En reversibel kretsprocess för 1 mol av en enatomig ideal gas är sammansatt av två isobarer och två adiabater. Initialtillståndet är 1 atm och 0 °C. Gasen komprimeras adiabatiskt till 3 atm. Därefter sker en isobar förändring till temperaturen är 300 °C. I en adiabatisk process expanderar sedan gasen till 1 atm varefter den andra isobaren återför systemet till initialtillståndet. Beräkna arbetet och verkningsgraden för kretsprocessen. Ange svaret i Joule. (4p)

Lösning:

Processen (se figure) går med en adiabatisk kompression från 1 till 2, en isobar expansion till 3, en adiabatisk expansion till 4 och därefter en isobar kompression till 1. $P_1=P_4= 1$ atm. $P_2=P_3= 3$ atm. $T_1= 0$ °C och $T_3= 300$ °C.



Det är en kretsprocess och vi använder första huvudsatsen:

$$0 = dU = Q + W_{netto} = Q_{23} + Q_{41} + W_{netto}$$

Nettoarbetet ges således av:

$$W_{netto} = -(Q_{23} + Q_{41}) = -(n C_P (T_3 - T_2) + n C_P (T_1 - T_4))$$

n är antalet mol (som är 1) och C_P är värmekapaciteten ($5R/2$). Vi behöver ta reda på T_2 och T_4 . Vi gör detta genom att analysera de adiabatiska processerna.

Eftersom $Q = 0$ för en adiabatisk process, har vi:

$$dU = W = -PdV$$

Energien för gasen ges av:

$$U = \frac{f}{2} k_B T$$

Där f är antalet frihetsgrader som för en enatomisk gas är tre. Vi har således:

$$dU = \frac{f}{2} k_B dT = -PdV = -\frac{Nk_b T}{V} dV$$

$$\frac{f}{2} \frac{1}{T} dT = -\frac{1}{V} dV$$

Integration ger:

$$\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{f/2} = \frac{V_i}{V_f}$$

För en adiabatisk process gäller således:

$$VT^{f/2} = \text{konstant}$$

Om vi använder ideala gaslagen:

$$\frac{1}{P}T^{(1+f/2)} = \text{konstant}$$

Vi har:

$$T_2 = \frac{P_2}{P_1}T_1^{2/5} = \frac{3}{1}273^{2/5} = 423 \text{ K}$$

$$T_4 = \frac{P_1}{P_2}T_3^{2/5} = \frac{1}{3}573^{2/5} = 369 \text{ K}$$

Nettoarbetet ges av:

$$W_{\text{netto}} = -nC_P(T_3 - T_2 + T_1 - T_4) = -\frac{5R}{2}(573 - 423 + 273 - 369) = -1.12 \text{ kJ}$$

Arbetet är negativt vilket betyder att arbete utförs på omgivningen.

Verkningsgraden ges av:

$$e = \frac{|W_{\text{netto}}|}{Q_{\text{in}}} = \frac{|W_{\text{netto}}|}{nC_P(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 0.36$$

6. Betrakta gas-vätske fasövergången i ett fullständigt blandningsbart tvåkomponentsystem med komponenterna A och B.

- (a) Visa att förhållandet mellan antalet molekyler i vätske- och gasfas vid en temperatur med både vätska och gas är $N_v/N_g = (x - x_g)/(x_v - x)$. x är kompositionen för både vätska och gas, dvs totala antalet B molekyler i förhållande till totala antalet A och B molekyler. x_g är kompositionen av bara gasfasmolekyler och x_v kompositionen av bara vätskefasmolekyler. (2p)
- (b) Skissa och förklara ett temperatur-komposition fasdiagram för tvåkomponentsystemet som visar fasövergången där $(x - x_g)$ och $(x_v - x)$ är inritade. (2p)

Lösning:

Vi betraktar antalet B molekyler. Kompositionen är:

$$x = \frac{N_B}{N_A + N_B}$$

Totala antalet molekyler är $N = N_A + N_B$. Totala antalet B molekyler är xN .

Antalet B molekyler i gasfas är: $x_g N_g$, där N_g är antalet molekyler i gasfas.

Antalet B molekyler i vätskefas är: $x_v N_v$, där N_v är antalet molekyler i vätskefas.

Totala antalet B molekyler är: $x_g N_g + x_v N_v$.

Detta ger oss:

$$x_g N_g + x_v N_v = xN = x(N_g + N_v)$$

