

Tentamen Termodynamik och statistisk mekanik (FTF140/FYP300)

Tid: 3 januari 2022, 8.30-13.30

Examinator: Henrik Grönbeck (070-2862459)

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

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

Betygsgränser FYP300 (med inlämningsuppgifter): Betyg G: 17 p, betyg VG 28 p.

1. Betrakta ett system bestående av en mol av argon vid atmosfärstryck och rumstemperatur. Systemet karaktäriseras termodynamiskt av dess energi, entalpi, entropi, Helmholtz fria energi och Gibbs fria energi och kemiska potential.
 - (a) Beskriv kortfattat med ord hur entalpi, entropi, Helmholtz fria energi, Gibbs fria energi och kemiska potential kan förstås. (2p)
 - (b) Beräkna energi, entropi, entalpi, Helmholtz fria energi och Gibbs fria energi för systemet. Systemet kan anses vara en klassisk, icke relativistisk ideal gas. (3p)

Lösning:

Begreppen kan förstås:

- + Entalpi (H) är energin som behövs för att skapa ett system med volym V i en omgivning med ett tryck P . Entalpin ges i detta fall av $H = U + PV$ där U är systemets energi.
- + Entropi är ett mått på multipliciteten, som anger på hur många sätt ett system kan ordnas. Om multipliciteten är Ω så ges entropin (S) av $S = k_B \ln \Omega$.
- + Helmholtz fria energi (F) är energin som krävs för att för att skapa systemet i en omgivning med konstant temperatur. $F = U - TS$. Systemet skapas i ett tillstånd varför entropibidraget fås från reservoaren.
- + Gibbs fria energi (G) är energin som krävs för att för att skapa systemet i en omgivning med konstant temperatur och tryck. $G = U + PV - TS = H - TS$. Systemet skapas i ett tillstånd varför entropibidraget fås från reservoaren.
- + Den kemiska potentialen kan förstås som Gibbs fria energi per partikel.

Om argon behandlas som en ideal gas har den endast kinetisk energi som kan beräknas med ekvipartitionsteoremet:

$$U = 3 \frac{1}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T = \frac{3}{2} \cdot 8.31 \cdot 300 = 3.74 \text{ kJ}.$$

Entropin kan beräknas med Sackur-Tetrodes ekvation:

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

Om vi sätter in konstanterna och massan som är omkring $40 m_p$ erhålles $S = 155 \text{ J/K}$.

$$H = U + PV = U + nRT = \frac{5}{2} nRT = 6.23 \text{ kJ}.$$

$$F = U - TS = -42.6 \text{ kJ}.$$

$$G = F + PV = -40.1 \text{ kJ}.$$

2. Så länge volymen av en ballong är mindre än $V_0=20 \text{ m}^3$ är trycket i ballongen samma som omgivningens tryck som är $P_0=100 \text{ kPa}$. Då volymen är större än V_0 ges trycket inuti ballongen (P) istället av:

$$P = P_0 + \alpha(V - V_0)^2$$

där α är en konstant. Antag att ballongen innehåller heliumgas med de initiala värdena $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 100 kPa och 15 m^3 för temperatur, tryck och volym. Ballongen värms upp till temperaturen $400 \text{ }^\circ\text{C}$ varvid trycket inuti ballongen ökar till 150 kPa . Beräkna numeriskt det uträttade arbetet av den inneslutna gasen samt tillförd värme. Helium kan anses vara en ideal gas med konstant värmekapacitet. (4p)

Lösning:

Arbetet (W) som gasen i ballongen uträttar på omgivningen är:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P(V) dV$$

Vi behöver ta reda på volymen i det finala tillståndet. Antalet partiklar i gasen är konstant och ges av ideala gaslagen:

$$PV = Nk_B T$$

Från detta erhåller vi V_f :

$$V_f = \frac{P_i T_f}{P_f T_i} V_i = 22.97 \text{ m}^3$$

$$W = \int_{V_i}^{V_0} P(V) dV + \int_{V_0}^{V_f} P(V) dV = \int_{V_i}^{V_0} P_0 dV + \int_{V_0}^{V_f} [P_0 + \alpha(V - V_0)^2] dV$$

$$W = P_0(V_f - V_i) + \frac{\alpha}{3}(V_f - V_0)^3$$

För att räkna ut arbetet behövs α som bestäms från uttrycket för trycket:

$$P_f = P_0 + \alpha(V_f - V_0)^2$$

$$\alpha = \frac{P_f - P_0}{(V_f - V_0)^2}$$

Arbetet ges således av:

$$W = P_0(V_f - V_i) + \frac{(P_f - P_0)(V_f - V_0)}{3} = 0.85 \text{ MJ}$$

Tillfört värme ges från första huvudsatsen:

$$\Delta U = Q - W$$

Arbetet är här negativt eftersom arbetet utförs av gasen på omgivningen.

$$Q = \Delta U + W = \frac{3N}{2} k_B (T_f - T_i) + W = \frac{3P_i V_i}{T_i} (T_f - T_i) + W = 2.92 + 0.85 = 3.8 \text{ MJ}$$

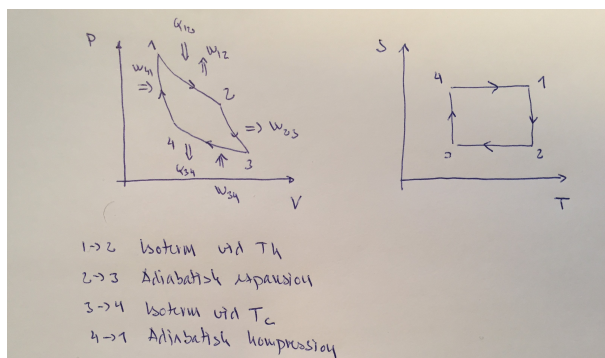
3. Kretsprocesser är viktiga för att beskriva värmemotorer och kylskåp.

- (a) Vad är en Carnot cykel och varför är den viktig? (1p)
- (b) Illustrera Carnocykeln i dels ett pV och dels ett ST-diagram. (1p)
- (c) Härled verkningsgraden för en Carnot cykel. (2p)

Lösning:

Carnot cykeln är en kretsprocess som består av två adiabater och två isotermer. Arbetsmediumet i processen är en gas som expanderas i en isoterm och en adiabatisk process för att därefter komprimeras isotermt och adiabatiskt. Carnot cykeln är viktig eftersom det är kretsprocessen med den högsta möjliga verkningsgraden givet arbetstemperaturerna vid varma (T_h) och kalla (T_c) sidan.

Figuren visar pV-diagram till vänster och ST-diagram till höger. Entropin (S) är konstant under den adiabatiska processen.



Given beteckningarna i figuren så gäller för de isoterma processerna:

$$W_{12} = -nRT_h \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$Q_{12} = -W_{12}$$

$$W_{34} = -nRT_c \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) = nRT_c \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$$

$$Q_{34} = -W_{34}$$

För de adiabatiska processerna gäller:

$$V_2 T_h^{f/2} = V_3 T_c^{f/2}$$

$$V_4 T_c^{f/2} = V_1 T_h^{f/2}$$

Från detta erhålles:

$$\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$$

Verkningsgraden ges av:

$$e = 1 - \frac{|Q_c|}{|Q_h|} = 1 - \frac{nRT_c \ln(V_3/V_4)}{nRT_h \ln(V_2/V_1)} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

4. Betrakta ett system av N särskiljbara två-nivå system i termisk jämvikt vid temperaturen T . Varje två-nivå system kan finna sig i antingen grundtillståndet eller ett exciterat tillstånd med energin ϵ över grundtillståndet.

- (a) Beräkna sannolikheten för att ett av systemen skall vara exciterat. Rita en graf hur sannolikheten beror av temperaturen. (2p)
- (b) Beräkna entropin för systemet. Rita en graf hur entropin beror av temperaturen. (2p)
- (c) Hur ändras uttrycket i (b) om två-nivå systemen istället inte är särskiljbara? (1p)

Lösning:

Sannolikheten för att ett av tvånivåsystemen skall vara exciterat ges av:

$$P = \frac{1}{Z} e^{-\epsilon/k_B T}$$

Tillståndssumman ges för ett två nivåsystem av:

$$Z = 1 + e^{-\epsilon/k_B T}$$

Sannolikheten för att vara exciterat ges således av:

$$P = \frac{1}{e^{\epsilon/k_B T} + 1}$$

För hela systemet av tvånivåsystem är tillståndssumman:

$$Z_N = (1 + e^{-\epsilon/k_B T})^N$$

Entropin ges av:

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

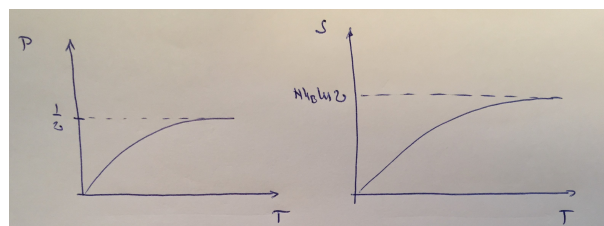
Helmoltz fria energi är:

$$F = -k_B T \ln(Z_N)$$

Entropin ges då av:

$$S = \frac{N\epsilon}{T} \frac{1}{1 + e^{\epsilon/k_B T}} + Nk_B(1 + e^{-\epsilon/k_B T})$$

Hur sannolikhet och entropi beror av temperaturen visas i figuren.



Om partiklarna inte är särskiljbara ges tillståndssumman istället av:

$$Z_N = \frac{1}{N!} (1 + e^{-\epsilon/k_B T})^N$$

Helmoltz fria energi är:

$$F = -k_B T \ln(Z_N) = -k_B T N \ln(1 + e^{-\epsilon/k_B T}) + k_B T (N \ln N - N)$$

Där vi använt Stirlings approximation. Entropin ges då av:

$$S = \frac{N\epsilon}{T} \frac{1}{1 + e^{\epsilon/k_B T}} + N k_B (1 + e^{-\epsilon/k_B T}) - k_B (N \ln N - N)$$

5. Instrålningen från solen till jorden är 1370 W/m^2 . Avståndet mellan venus och solen är 70 % av avståndet mellan solen och jorden. Venus omges av moln som reflekterar omkring 80 % av den inkommande strålningen.

- (a) Beräkna venus temperatur genom att bortse från venus atmosfär samt reflektion av inkommande strålning i molnen. (2p)
- (b) Beräkna venus temperatur om reflektionen av inkommande strålning beaktas. (1p)
- (c) Hur påverkar venus atmosfär dess temperatur? (1p)

Lösning:

Beteckna instrålningen från solen till jorden med γ_J och instrålningen från solen till venus med γ_V . Effekten skall vara samma vilket ger:

$$\gamma_V = \left(\frac{R_J}{R_V}\right)^2 \gamma_J$$

Där R_J och R_V är avstånden mellan jorden och solen samt venus och solen. Om vi antar att venus är en svart kropp så är utstrålningen i jämvikt med instrålning:

$$\gamma_V \pi R^2 = 4\pi R^2 \sigma T^4$$

R är venus radie och σ Stefan-Boltzmanns konstant. Venus temperatur ges då av:

$$T = \left(\frac{\gamma_V}{4\sigma}\right)^{1/4} = 333 \text{ K}$$

Om 80 % av den inkommande strålningen reflekteras når endast 20 % venus vilket ger temperaturen:

$$T = \left(0.2 \frac{\gamma_V}{4\sigma}\right)^{1/4} = 223 \text{ K}$$

Atmosfären medför att temperaturen ökar eftersom en del av den utstrålade energin absorberas i atmosfären. Hur mycket som absorberas beror på sammansättningen av atmosfären.

6. Tenn (Sn) har två kristallina faser. Den termodynamiskt stabila fasen vid låg temperatur är grått tenn (α -fas). Grått tenn är en elektrisk halvledare med diamantstruktur och med relativt låg densitet (5.73 g/cm^3). Om temperaturen höjs vid atmosfärstryck sker en fasomvandling till vitt tenn (β -fas) vid 13.2°C . Vid fasomvandlingen måste man tillföra 2.1 kJ/mol . Vitt tenn är en metallisk ledare med densiteten 7.29 g/cm^3 . Vad blir fasomvandlingstemperaturen om trycket ökas till 10 MPa ? Antag att omvandlingsvärmets och densiteterna är temperatur- och tryckoberoende. (4p)

Lösning:

Vid fasomvandling är Gibbs fria energi för de två faserna samma. Förändringen i Gibbs fria energi ges av:

$$dG = VdP - SdT$$

Vid jämvikt har vi för de två faserna:

$$V_\alpha dP - S_\alpha dT = V_\beta dP - S_\beta dT$$

Som vi skriver som Clausius-Clapeyrons ekvation:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_\beta - S_\alpha}{V_\beta - V_\alpha} = \frac{L}{T_1(V_\beta - V_\alpha)}$$

L är omvandlingsvärmens och T_1 temperaturen. Om trycket ändras från P_1 till P_2 ändras även temperaturen:

$$\frac{P_2 - P_1}{T_2 - T_1} = \frac{L}{T_1(V_\beta - V_\alpha)}$$

$$T_2 = T_1 \left(1 + \frac{(V_\beta - V_\alpha)(P_2 - P_1)}{L} \right)$$

Atomvikten för tenn är 119 g/mol . Med detta är $V_\alpha = 2.07 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ och $V_\beta = 1.63 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$. Med de givna värdena erhålles fasomvandlingstemperaturen 7.3°C vid 10 MPa .