

Tentamen Termodynamik och statistisk mekanik (FTF140/FYP300)

Tid: 23 augusti 2022

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. Termodynamik är formulerad från huvudsatser med begrepp som energi, entropi, värme och arbete.
 - (a) Beskriv vad entropi är; dels matematiskt och dels med ord. (1p)
 - (b) Vad är skillnaden mellan arbete och värme? (1p)
 - (c) Ett termodynamiskt system kan beskrivas med en tillståndsekvation. Ge exempel på en tillståndsekvation samt ange vilka krav som skall vara uppfyllda för att systemet skall kunna beskrivas med en tillståndsekvation. (2p)
 - (d) Kvoten mellan C_P och C_V vid rumstemperatur för gaserna N_2 , C_2H_6 och He är enligt Physics Handbook 1.40 (N_2), 1.21 (C_2H_6) och 1.66 (He). Ge en förklaring till de olika värdena. (2p)

Lösning:

Antalet tillgängliga mikrotillstånd givet ett makrotillstånd betecknas multiplicitet (Ω). Ett grundläggande antagande är att för ett isolerat system är varje mikrotillstånd lika sannolikt. Entropi är ett mått på antalet mikrotillstånd. Boltzmanns definition av entropi är:

$$S \equiv k_B \ln \Omega$$

Värme och arbete är associerade med processer och utgör två former av energiutbyte. Värme är en spontan (oordnad) form av energiöverföring som beror på att systemet inte är i termisk jämvikt med omgivningen. Arbete är en ordnad form av energiöverföring som beror på att systemets energi ändras genom yttre påverkan genom att systemets tryck och volym ändras.

Ett termodynamiskt system i jämvikt karaktäriseras av dess makrotillstånd. Makrotillståndet beskrivs av oberoende tillståndsvariabler. Tillståndsvariabler är, till exempel, temperatur (T), tryck (P), volym (V), energi (U), antal partiklar (N) och entropi (S). Jämvikt är ett tillstånd där varje del av systemet har samma egenskaper. Ett system i jämvikt

kan beskrivas med en tillståndsekvation. Den ideala gaslagen är ett exempel på en tillståndsekvation.

Energien för en ideal gas ges av:

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

Detta medför att värmekapaciteten ges av:

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

$$C_P = C_V + N k_B$$

Kvoten mellan C_P och C_V ges av:

$$\frac{C_P}{C_V} = 1 + \frac{2}{f}$$

He har tre frihetsgrader ($f = 3$) vilket ger kvoten 1.66. N_2 har dessutom två rotationer vilket ger ($f = 3 + 2$) kvoten 1.40. C_2H_6 har ytterligare en rotation och dessutom vibrationsmoder med låga vågtal vilket ger en kvot mindre än 1.33.

2. Betrakta två system, ett med den temperaturberoende värmekapaciteten $C(T) = aT$ och ett med den temperaturoberoende värmekapaciteten $C = 2aT_0$, där a och T_0 är två konstanter. Antag även att begynnelsestemperaturen är T_0 för systemet med temperaturberoende värmekapacitet och $3T_0$ för systemet med temperaturoberoende värmekapacitet. De två systemen sätts i termisk kontakt. Vad blir sluttemperatur samt den totala entropiändringen när termisk jämvikt har inställt sig? (4p)

Lösning:

De två systemen sätts i termisk kontakt. Kalla systemet med temperaturberoende värmekapacitet A och systemet med temperaturoberoende värmekapacitet B. Eftersom temperaturen initialt är högre för B än A kommer värme flöda från B till A. Vi söker finaltemperaturen T_f . Energin är bevarad (första huvudsatsen, vilket ger:

$$\int_{T_0}^{T_f} aT dT + \int_{3T_0}^{T_f} 2aT_0 dT = 0$$

$$\frac{a}{2}(T_f^2 - T_0^2) + 2aT_0(T_f - 3T_0) = 0$$

$$T_f = (\sqrt{17} - 2)T_0 \approx 2.12T_0$$

Entropiförändringen ges enligt andra huvudsatsen av:

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = \int_{T_0}^{T_f} \frac{aT}{T} dT + \int_{3T_0}^{T_f} \frac{2aT_0}{T} dT = a(T_f - T_0) + 2aT_0 \ln \frac{T_f}{3T_0}$$

$$\Delta S = aT_0(2.12 - 1 + 2 \ln \frac{2.12}{3}) \approx 0.43aT_0$$

3. 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 nettoarbetet och verkningsgraden för kretsprocessen. (4p)

Lösning:

Processen 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.

Nettoarbetet ges 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 för detta genom att analysera de adiabatiska processerna.

Eftersom $Q = 0$ för en adiabatisk process gäller:

$$dU = W = -PdV$$

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:

$$dU = \frac{f}{2} k_B dT = -PdV$$

Integration ger:

$$\begin{aligned} dU &= \frac{f}{2} k_B dT = -PdV = -\frac{Nk_b T}{V} dV \\ \frac{f}{2} \frac{1}{T} dT &= -\frac{1}{V} dV \end{aligned}$$

Integration ger:

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

För en adiabatisk process gäller således:

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

Eller:

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

Vi har:

$$\begin{aligned} T_2 &= \frac{P_2}{P_1} T_1^{2/5} = \frac{3}{1} 273^{2/5} = 423 \text{ K} \\ T_4 &= \frac{P_1}{P_2} T_3^{2/5} = \frac{1}{3} 573^{2/5} = 369 \text{ K} \end{aligned}$$

Nettoarbetet ges av:

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

4. För de flesta tvåatomiga molekyler gäller att elektronsystemet vid normala temperaturer befinner sig i sitt grundtillstånd och därför inte ger något bidrag till värmekapaciteten. Ett undantag är NO-molekylen, för vilken det första exciterade elektrontillståndet bara ligger 0.015 eV över grundtillståndet. Övriga energinivåer för NO ligger så högt i energi att de saknar betydelse i detta sammanhang.

- (a) Bestäm elektronbidraget till värmekapaciteten som funktion av temperatur samt beräkna dess värde vid 300 K. (2)
- (b) Ange temperaturberoendet för det elektroniska bidraget till värmekapaciteten för låga respektive höga temperaturer. (2p)

Lösning:

Systemet är ett tvånivåsystem med energierna 0 och 0.015 eV. Fördelningsfunktionen är:

$$Z = 1 + e^{-\beta\epsilon}$$

där $\epsilon = 0.015\text{eV}$ och $\beta = 1/k_B T$. Energin ges av:

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right) = \frac{1}{Z} \epsilon e^{-\beta\epsilon} = \frac{\epsilon}{1 + e^{\beta\epsilon}}$$

Värmekapaciteten ges av:

$$C = \frac{dU}{dT} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{dU}{d\beta} = k_B \left(\frac{\epsilon}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\beta\epsilon}}{(1 + e^{\beta\epsilon})^2} = k_B f(x)$$

$$f(x) = \frac{x^2 e^x}{(1 + e^x)^2} = \frac{x^2 e^{-x}}{(1 + e^{-x})^2}$$

$T \rightarrow 0$:

$$f(x) \rightarrow x^2 e^{-x}$$

$T \rightarrow \infty$:

$$f(x) \rightarrow \frac{x^2}{4}$$

Vid 300 K är $x = 0.58$, $f(x) = 0.077$ och $C = 0.077 k_B$.

5. Grafit och diamant är två olika former kol. Grafit kan omvandlas till diamant vid höga tryck.

- (a) Med utgångspunkt från den bifogade tabellen förväntar man sig att grafit skall vara den stabila formen av kol vid rumstemperatur och atmosfärstryck. Varför? (1p)
- (b) Bestäm Gibbs energi som funktion av trycket för grafit respektive diamant vid 25 °C. Antag att specifika volymen är konstant, det vill säga försumma kompressibiliteten av grafit och diamant. (2p)
- (c) Vid vilket tryck omvandlas grafit till diamant? (1p)

Lösning:

Den stabila formen ges av fasen med lägst Gibbs energi. Gibbs energi för grafit är lägre än den för diamant varför grafit är den stabila formen vid standard tryck och temperatur.

Den termodynamiska identiteten med konstant antal partiklar och temperatur är:

$$dG = V dP$$

Vi har alltså

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$
$$G = \int_{P_0}^P V dP$$

Gibbs energi som funktion av trycket är:

$$G = G_0 + V(P - P_0)$$

Där G_0 är Gibbs energi vid standard tryck och temperatur (atmosfärstryck och 25 °C).

Vid trycket där grafit omvandlas till diamant är Gibbs energi för de två formerna lika

$$G_0(g) + V(g)(P - P_0) = G_0(d) + V(d)(P - P_0)$$

$$P = P_0 + \frac{G_g - G_d}{V_d - V_g} \approx 1.5 \cdot 10^9 \text{ Pa} = 15 \text{ kbar}$$

6. Betrakta ett gitter av lokaliserade väteatomer vid temperaturen T . Antag att varje väteatom kan befinna sig i fyra olika tillstånd:

Tillstånd	Antal Elektroner	Energi
Neutral	1	$-\epsilon_1$
Exciterad	1	ϵ_1
Positiv	0	$-\epsilon_2$
Negativ	2	ϵ_2

- (a) Vilket värde skall kemiska potentialen för elektronerna ha för att medelantalet elektroner per väteatom skall vara 1? (2p)
- (b) Givet detta värde på kemiska potentialen, bestäm sannolikheten för att en väteatom befinner sig i ett tillstånd med precis en elektron. (2p)

Lösning:

Sannolikheten för ett visst tillstånd ge av den stora kanoniska ensemble:

$$P_i = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-(E_i - \mu N_i)/k_B T}$$

Tillståndssumman är:

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-(E_i - \mu N_i)/k_B T}$$

Medelantalet antal elektroner är ett om sannolikheten för att ha två och noll elektroner är lika stor:

$$e^{-(\epsilon_2 - 2\mu)/k_B T} = e^{-(-\epsilon_2)/k_B T}$$

Vilket ger värdet på den kemiska potentialen:

$$\mu = \epsilon_2$$

Sannolikheten att en väteatom befinner sig i ett tillstånd med precis en elektron är:

$$P_{\text{neutral}} + P_{\text{exciterad}} = \frac{1}{\mathcal{Z}} (e^{(\epsilon_1 + \epsilon_2)/k_B T} + e^{(-\epsilon_1 + \epsilon_2)/k_B T})$$

Där:

$$\mathcal{Z} = e^{(\epsilon_1 + \epsilon_2)/k_B T} + e^{(-\epsilon_1 + \epsilon_2)/k_B T} + 2 e^{\epsilon_2/k_B T}$$

Thermodynamic Properties of Selected Substances

All of the values in this table are for one mole of material at 298 K and 1 bar. Following the chemical formula is the form of the substance, either solid (s), liquid (l), gas (g), or aqueous solution (aq). When there is more than one common solid form, the mineral name or crystal structure is indicated. Data for aqueous solutions are at a standard concentration of 1 mole per kilogram water. The enthalpy and Gibbs free energy of formation, $\Delta_f H$ and $\Delta_f G$, represent the changes in H and G upon forming one mole of the material starting with elements in their most stable pure states (e.g., C (graphite), O₂ (g), etc.). To obtain the value of ΔH or ΔG for another reaction, subtract Δ_f of the reactants from Δ_f of the products. For ions in solution there is an ambiguity in dividing thermodynamic quantities between the positive and negative ions; by convention, H⁺ is assigned the value zero and all others are chosen to be consistent with this value. Data from Atkins (1998), Lide (1994), and Anderson (1996). Please note that, while these data are sufficiently accurate and consistent for the examples and problems in this textbook, not all of the digits shown are necessarily significant; for research purposes you should always consult original literature to determine experimental uncertainties.

Substance (form)	$\Delta_f H$ (kJ)	$\Delta_f G$ (kJ)	S (J/K)	C_P (J/K)	V (cm ³)
Al (s)	0	0	28.33	24.35	9.99
Al ₂ SiO ₅ (kyanite)	-2594.29	-2443.88	83.81	121.71	44.09
Al ₂ SiO ₅ (andalusite)	-2590.27	-2442.66	93.22	122.72	51.53
Al ₂ SiO ₅ (sillimanite)	-2587.76	-2440.99	96.11	124.52	49.90
Ar (g)	0	0	154.84	20.79	
C (graphite)	0	0	5.74	8.53	5.30
C (diamond)	1.895	2.900	2.38	6.11	3.42
CH ₄ (g)	-74.81	-50.72	186.26	35.31	
C ₂ H ₆ (g)	-84.68	-32.82	229.60	52.63	
C ₃ H ₈ (g)	-103.85	-23.49	269.91	73.5	
C ₂ H ₅ OH (l)	-277.69	-174.78	160.7	111.46	58.4
C ₆ H ₁₂ O ₆ (glucose)	-1273	-910	212	115	
CO (g)	-110.53	-137.17	197.67	29.14	
CO ₂ (g)	-393.51	-394.36	213.74	37.11	
H ₂ CO ₃ (aq)	-699.65	-623.08	187.4		
HCO ₃ ⁻ (aq)	-691.99	-586.77	91.2		
Ca ²⁺ (aq)	-542.83	-553.58	-53.1		
CaCO ₃ (calcite)	-1206.9	-1128.8	92.9	81.88	36.93
CaCO ₃ (aragonite)	-1207.1	-1127.8	88.7	81.25	34.15
CaCl ₂ (s)	-795.8	-748.1	104.6	72.59	51.6