Chalmers tekniska högskola
Fysik
Henrik Grönbeck

Tentamen Termodynamik och statistisk mekanik (FTF141/FYP300)

Tid: 22 oktober 2022
Examinator: Henrik Grönbeck (070-2862459)
Hjälpmedel: Physics Handbook, Beta Mathematics Handbook, av Chalmers godkänd miniräknare
Betygsgränser FTF141 (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 vatten i dess tre faser fast fas, vätske fas och gas fas.

   (a) Rita ett schematiskt P-T fasdiagram där du markerar trippelpunkten och den kritiska punkten. (1p)

   (b) För fasjämviktslinjen mellan gasfas och vätskefas gäller Clasius-Claperyons relation:

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

   L är omvandlingsvärme, T temperatur och ΔV skillnaden i volym mellan gas och vätska. Härled Clasius-Claperyons relation. (2p)

   (c) Rita och beskriv ett schematiskt P-V diagram för en fasövergång mellan gas och vätska. Markera vilka faser som finns i diagrammets olika delar. Rita tre isotermer i diagrammet varav en går genom kritiska punkten, en som alltid har lägre tryck än isotermen genom kritiska punkten och en som alltid har tryck högre än den som går genom kritiska punkten. (2p)

Lösning:

Betrakta en mol av substansen och låt G_v och G_g vara Gibbs fria energi för vätske och gasfas. På fasjämviktslinjen gäller att:

$$G_v = G_g$$

Vid förändring av temperatur och tryck måste gälla att:

$$dG_v = dG_g$$

för att fortfarande vara på fasjämviktslinjen. Med termodynamiska identiteten kan detta skrivas:

$$-S_v dT + V_v dP + \mu_v dN = -S_g dT + V_g dP + \mu_g dN$$

Antalet partiklar ändras inte varför vi har:

$$-S_v dT + V_v dP = -S_g dT + V_g dP$$

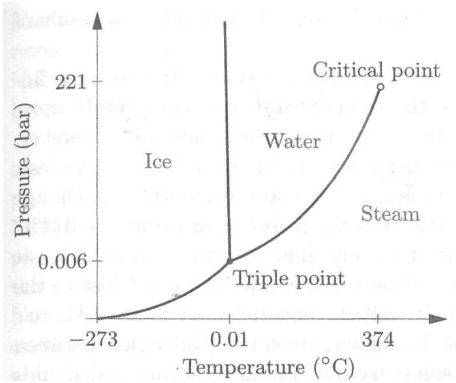
Eller:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_g - S_v}{V_g - V_v}$$

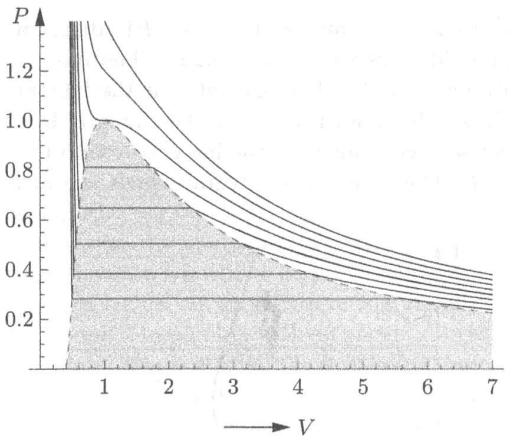
Skillnaden i entropi är omvandlingsentalpin delat med temperaturen vilket ger den sökta relationen:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_g - S_v}{V_g - V_v} = \frac{Q}{T(V_g - V_v)} = \frac{L}{T\Delta V}$$

Figuren nedan visar ett P-T diagram för vatten.



Figuren nedan visar ett P-V diagram. Vilken fas som är stabil bestäms av Gibbs fria energi. För tryck under trycket vid kritiska punkten (P_c) finns ett område där gas och vätska samexisterar. För området med bara gas ändras trycket lite om volymen ändras. För området med bara vätsa ändras trycket mycket om volymen ändras. I området med med både vätska och gas ändras inte trycket då volymen ändras.



2. En isolerad volym (V) är uppdelad i två volymer, V_A and V_B. A-volymen innhåller N_A molekyler av en ideal gas med temperaturen T_A medan B-volymen innehåller N_B molekyler av samma ideala gas med temperaturen T_B. Det gäller initialt att $T_B > T_A$. Volymerna är separerade med en avgränsning som släpper igenom energi men inte molekyler. Visa matematiskt med hjälp av andra huvudsatsen och definitionen av temperatur varför värme flödar från den varma till den kalla delen. (4p)

Lösning:

Entropin för det kombinerade systemet ges av:

$$S(U) = S_A(U_A) + S_B(U_B)$$

Entropin är en funktion av energin. Termodyamikens andra huvudsats säger att entropin ökar för system som inte är i jämvikt. Med andra ord har entropin en positiv tidsderivata för system som inte är i jämvikt:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_A}{dt} + \frac{dS_B}{dt}$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_A}{dU_A}\frac{dU_A}{dt} + \frac{dS_B}{dU_B}\frac{dU_B}{dt} = \frac{dU_A}{dt}(\frac{dS_A}{dU_A} - \frac{dS_B}{dU_B}) = \frac{dU_A}{dt}(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B})$$

För system som inte är i jämvikt:

$$\frac{dU_A}{dt}(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}) > 0$$

Om $T_B > T_A$ måste det gälla att:

$$\frac{dU_A}{dt} > 0$$

för att totala entropin skall öka. Med andra ord flödar värme från B till A. Från den varma sidan till den kalla sidan. Volymerna ändras inte så inget arbete utförs.

3. Tillståndsekvationen för en mol av en van der Waals gas är:

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$$

(a) Vad är den fysikaliska bakgrunden till parametrarna a och b? (2p)

(b) Varför är korrektionen till trycket proportionell mot $1/V^2$? (1p)

(c) Beräkna ändringen i Helmholtz fria energi om gasen expanderar isotermt från V_1 till V_2. (1p)

(d) Beräkna ändringen i energi (U) för gasen vid expansionen. (1p)

(e) Vad skulle ändringen i energi vara om gasen istället var ideal? (1p)

Lösning:

van der Waals gasen är en korrektion till den ideala gas gaslagen. van der Waals gasen tar hänsyn till att partiklar (atomer eller molekyler) har en egenvolym genom parametern b och att atomer och molekyl växelverkar genom parametern a. Detta blir effektivt en korrektion av volymen och trycket.

Den attrakiva växelverkan en enstaka partikel känner är proportionell mot densiteten av partiklar i gasen:

$$U \propto -a\frac{N}{V}$$

Från den termodynamiska identiteten ($dU = TdS - PdV + \mu dN$) har vi vid konstant entropi och antal partiklar att: korrektionen till trycket ges av:

$$P_{corr} = -\frac{dU}{dV} \propto -a\frac{N}{V^2}$$

Den termodynamiska identiteten för Helmholtz fria energi är:

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

För en isoterm process:

$$dF = -PdV$$

Ändringen i F ges av:

$$\Delta F = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -\int_{V_1}^{V_2} (\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2})dV$$

$$\Delta F = -k_B T \ln(\frac{V_2 - b}{V_1}) + a(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2})$$

Skriv ändringen i energi som:

$$dU = (\frac{\partial U}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial U}{\partial V})_T dV$$

För en isoterm process:

$$dU = (\frac{\partial U}{\partial V})_T dV$$

Med den termodynamiska identiteten ($dU = TdS - PdV$) har vi:

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial S}{\partial V})_T - P = T(\frac{\partial P}{\partial T})_V - P$$

I den sista likheten har vi använt en av Maxwells relationer. Vi har således:

$$dU = \frac{a}{V^2} dV$$

Ändringen i energi ges av:

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV = a(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2})$$

Eftersom energin för en ideal gas ges av:

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

ändras inte energin vid en isoterm process. ($a = 0$ för en ideal gas.)

4. En kilomol av en ideal enatomig gas genomlöper en reversibel Carnot-process mellan temperaturerna 300 °C och 20 °C. Det arbete som gasen uträttar är 1500 kJ.

   (a) Beräkna entropiändringen för varje delprocess. (2p)

   (b) Vad är förhållandet mellan största och minsta volymen för gasen under processen? (1p)

Lösning:

Carnot-processen består av två adiabater och två isotermer. Inget värme flödar under de adiabatiska processerna varför entropiändringen är noll under de adiabatiska delprocesserna.

Gasen uträttar arbete på omgivningen varför vi har att:

$$W = -1500\,\mathrm{kJ}$$

För totala cykel är $dU = 0$ varför:

$$W = -(Q_h + Q_c)$$

Verkningsgraden för Carnotprocessen:

$$e = \frac{|W|}{Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} = 1 - \frac{293}{573} = 0.489$$

$$Q_h = \frac{|W|}{e} = 3070\,\mathrm{kJ}$$

$$Q_c = -Q_h - W = -3070 + 1500 = -1570\,\mathrm{kJ}$$

Entropiändringarna blir:

$$S_h = \frac{Q_h}{T_h} = \frac{3070}{573} = 5.36\,\mathrm{kJ/K}$$

$$S_h = \frac{Q_h}{T_h} = \frac{-1570}{293} = -5.36\,\mathrm{kJ/K}$$

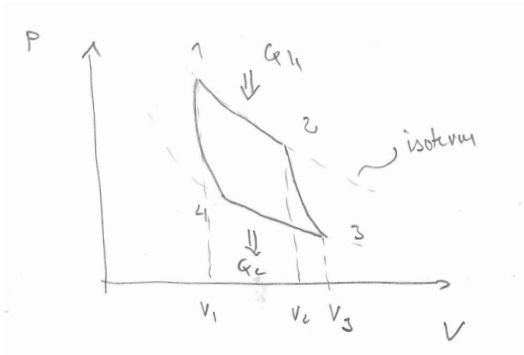
Entropiförändringen under hela kretsprocessen är noll.

För den isotermaprocessen 1 till 2 gäller:

$$Q_h = -W = nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{Q_h}{nRT_h}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = 1.9054$$



För den adiabatiska processen gäller:

$$(\frac{V_2}{V_3}) = (\frac{T_3}{T_2})^{f/2} = 0.3657$$

Där f är 3 för en enatomisk gas.

Vi kombinerar relationerna och får:

$$(\frac{V_3}{V_1}) = 5.21$$

5. Antag att 2 kg nollgradigt vatten skall frysas med en ideal kylmaskin vars (in)effekt är 50 W. Omgivningens temperatur är 27 °C. Hur lång tid tar det att frysa vattnet? Vattens värmekapacitet är 4.19 kJ/kgK och omvandlingsvärmen är 334 kJ/kg. (3p)

Lösning:

En ideal kylmaskin har godhetstalet:

$$\beta = \frac{Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_h - Q_c} = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

Det minsta arbetet som behövs är:

$$W = \frac{Q_c}{\beta} = Q_c \frac{T_h - T_c}{T_c}$$

Värmen som skall avlägsnas är:

$$Q_c = m \cdot L = 2 \cdot 334 = 668\,\mathrm{kJ}$$

Effekten på motorn är P. Tiden ges då av:

$$t = \frac{W}{P} = \frac{Q_c}{P} \frac{T_h - T_c}{T_c} = \frac{668}{50} \frac{27}{273} = 1.3 \cdot 10^3\,\mathrm{s}$$

6. Betrakta ett system med N särskiljbara partiklar där varje partikel har ett magnetiskt moment μ. Om systemet sätts i ett magnetfält $\mathbf{B}$ kan magnetiska momentet vara riktat parallellt eller antiparallellt med magnetfältet. Till de två tillstånden korresponderar energierna $E_1 = -\mu \cdot B$ och $E_2 = \mu \cdot B$.

   (a) Beräkna energin för systemet med N partikar. (2p)

   (b) Beräkna systemets entropi. (1p)

   (c) Beräkna systemets värmekapacitet. (1p)

   (d) Figuren visar värmekapciteten och totala magnetiseringen för systemet. Förklara med termodynamiska argument temperaturberoendet för värmekapciteten och totala magnetiseringen. (1p)

Tillståndssumman för varje partikel ges av:

$$Z_1 = \sum_i e^{-E_i\beta} = e^{\mu B\beta} + e^{-\mu B\beta} = 2\cosh(\mu B\beta)$$

Där $\beta = 1/k_BT$.

Medelenergin ges av:

$$\bar{E} = \sum_i E_i P_i = -\mu B(\frac{e^{\mu B\beta} - e^{-\mu B\beta}}{Z}) = -\mu B \tanh(\mu B\beta)$$

För ett system med N partiklar blir energin:

$$U = -N\mu B \tanh(\mu B\beta)$$

Entropin kan beräknas från definition av F:

$$F = U - TS$$

$$S = \frac{U - F}{T}$$

För en partikal ges F av:

$$F = -k_BT \ln Z_1$$

För N partiklar:

$$F = -k_BT \ln Z_1^N = -k_BTN \ln Z_1$$

$$S = -\frac{N\mu B}{T} \tanh(\mu B\beta) + k_BN \ln(2\cosh(\mu B\beta))$$

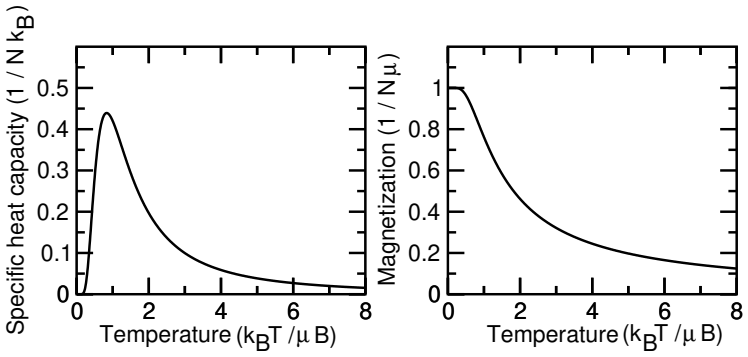
Notera att entropin vid höga temperaturer går mot $k_BN \ln 2$ vilket motsvarar Boltzmanns entropiuttryck med två tillstånd. Vid låga temperaturer går entropin mot noll.

Värmekapaciteten vid konstant magnetfält ges av:

$$C_B = -(\frac{\partial U}{\partial T})_B = -N\mu B[1 - \tanh^2(\mu B\beta)](-\frac{\mu B}{k_BT^2})$$

$$C_B = Nk_B(\frac{\mu B}{k_B T})^2[1 - \tanh^2(\mu B\beta)]$$

Vid låga temperaturer är endast ett tillstånd ockuperat, entropin går mot noll. Vid tillräckligt höga temperaturer är bägge tillstånden ockuperade. Detta gör att magnetiseringen går mot noll då temperaturen ökar. Värmekapaciteten är relaterad till entropin genom:

$$C_B = T(\frac{\partial S}{\partial T})_B$$

Entropin ökar med temperaturen då det övre tillståndet ockuperas. Därför ökar först C_B med temperaturen. När bägge tillstånden är ockuperade kan inte entropin öka (den går mot $k_B N \ln 2$) varför värmekapaciteten går mot noll för höga temperaturer.