Chalmers tekniska högskola
Fysik
Henrik Grönbeck

Tentamen Termodynamik och statistisk mekanik (FTF141/FTF140/FYP300)

Tid: 16 augusti 2023
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 FTF141 (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. Använd grundläggande termodynamiska argument för att besvara frågorna nedan.

   (a) Använd den ideala gasens energi och entropi för att diskutera vad temperatur beskriver. (1p)

   (b) Vatten expanderar när det fryser. Förklara varför vattens frystemperatur minskar med ökande tryck. (2p)

   (c) Varför finns det alltid föroreningar och defekter i kristallina material? (2p)

Lösning:

För en ideal gas ges energin av

$$U = \frac{f}{2}NkT$$

där f är antalet frihetsgrader. Temperaturen för en ideal gas är ett direkt mått på energiinnehållet. Med en monoatomisk ideal gas är gasens energi endast kinetisk energi:

$$E_{kin} = \frac{1}{2}m\bar{v^2}$$

På detta sätt kan temperaturen kopplas till medhastigheten för atomerna.

Sackur–Tetrodes ekvation uttrycker entropin som funktion av energin för en monoatomisk ideal gas,

$$S = Nk\left[\ln\left(\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi mU}{3Nh^2}\right)^{3/2}\right) + \frac{5}{2}\right].$$

Temperatur defineras från entropi enligt:

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V}.$$

Eftersom entropi är ett mått på multipliciteten så talar temperatur om hur multipliciteten ändras när energin för systemet ändras. Multipliciteten är antalet mikrotillstånd per

makrotillstånd. Om en liten ändring i energi medför en stor ändring multipliciteten har systemet en temperatur.

För fasjämvikt gäller att:

$$dG_1 = dG_2$$

Där 1 och 2 är de två faserna mellan vilka jämvikt råder. Den termodynamiska identiteten är:

$$dG = -Sdt + VdP + \mu dN$$

Med $dN = 0$ erhålles:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{L}{T\Delta V}$$

Där L är omvandlingsvärmen. Då vatten fryser ökar volymen. Låt fas 1 vara vatten och fas 2 vara is:

$$S_2 - S_1 < 0$$

$$V_2 - V_1 > 0$$

Detta ger att $dP/dT < 0$. Således minskar frystemperaturen då trycket ökar.

Förekomsten av defekter och föroreningar drivs av blandningsentropi:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R\{x \ln x + (1-x)\ln(1-x)\}$$

Där x är fraktionen föroreningar. Eftersom derivatan av ΔS_{mix} är oändlig vid $x = 0$ och $x = 1$ så kommer i stort sett alltid föroreningar och defekter finnas i material.

2. Vid pumpning av ett cykeldäck komprimeras 1 liter luft vid atmosfärstryck och 25 °C adiabatiskt till ett tryck på 7 atmosfärer.

   (a) Vilken volym har luften efter kompressionen? (1p)

   (b) Vilken temperatur har luften efter kompressionen? (1p)

   (c) Vilket arbete krävs för att komprimera luften? (2p)

Lösning:

Kompressionen sker adiabatiskt för vilken gäller att:

$$V^\gamma P = \text{konstant}$$

$\gamma = (f+2)/f$ där f är antalet frihetsgrader. Vid de givna temperaturerna är translationer och rotationer exciterade varför $f = 2 + 3 = 5$. För kompressionen har vi således:

$$V_i^\gamma P_i = V_f^\gamma P_f$$

Där i och f betecknar initial och finaltillstånd. Volymen efter kompressionen är:

$$V_f = V_i\,(\frac{P_i}{P_f})^{1/\gamma} = 0.25\,\text{liter}$$

Arbetet ges av:

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} PdV = -\int_{V_i}^{V_f} PdV = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{P_i V_i^\gamma}{V^\gamma} dV = \frac{P_i V_i^\gamma}{\gamma - 1}(\frac{1}{V_f^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_i^{\gamma-1}}) = 190\,\text{J}.$$

För en adiabatisk proces har vi:

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

Vilket ger:

$$T_f = T_i\,(\frac{V_i}{V_f})^{2/f} = 520\,\text{K}.$$

3. En gas med N tvåatomiga molekyler är i jämvikt med omgivningen som har temperaturen T. De tvåatomiga molekylerna har vibrationsenergierna (E_n):

$$E_n = A(\frac{1}{2} + n)$$

n är vibrationskvanttalet ($n = 0, 1, 2 \ldots$) och A är en positiv konstant.

(a) Beräkna sannolikheten att en molekyl är exciterad så att den befinner sig i ett vibrationstillstånd n. (2p)

(b) Vad är vibrationsenergins medelvärde för hela gasen? (2p)

Ledning: $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$, för $|x| < 1$.

Lösning:

Sannolikheten (P_n) att finna molekylen i ett vibrationstillstånd n ges av Boltzmannfördelningen:

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-E_n/k_B T} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}$$

Tillståndssumman Z ges av:

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}$$

Med uttrycket för energin har vi:

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta A(n+\frac{1}{2})} = e^{-\beta A/2} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta A})^n = \frac{1}{1 - e^{-\beta A}} e^{-\beta A/2}$$

Sannolikheten för ett givet vibrationstillstånd är:

$$P = e^{-\beta A(n+\frac{1}{2})}(1 - e^{-\beta A}) e^{\beta A/2} = e^{-\beta A n}(1 - e^{-\beta A})$$

Medelenergin för vibrationsenergin ges av:

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -e^{\beta A/2}(1-e^{-\beta A})(-\frac{A}{2} e^{-\beta A/2} \frac{1}{1 - e^{-\beta A}} - e^{-\beta A/2}(-1)(-A)(-e^{-\beta A}) \frac{1}{(1 - e^{-\beta A})^2})$$

$$\bar{E} = A((\frac{1}{2} + \frac{1}{(1 - e^{-\beta A})})$$

Hela systemets vibrationsenergi ges av::

$$U = N\bar{E}$$

4. Kalciumkarbonat ($CaCO_3$) förekommer i två fasta faser - aragonit och kalcit. Vid 25 °C och 1 bar har de två faserna termodynamisk data enligt tabellen nedan. Δ_fG är Gibbs fria formationsenergi, Δ_fH är formationsentalpi och V_m är specifik volym.

   (a) Vilken fas av $CaCO_3$ är stabil vid 25 °C och 1 bar? Motivera svaret. (1p)

   (b) Vid vilket tryck har de två faserna samma stabilitet vid 25 °C? (2p)

   (c) Vid vilken temperatur har de två faserna samma stabilitet vid 1 bar? (2p)

	Aragonit	Kalcit
$\Delta_f G$ (kJ/mol)	-1128.47	-1129.51
$\Delta_f H$ (kJ/mol)	-1207.85	-1207.68
V_m (cm^3/mol)	33.93	36.90

Ledning: Bortse från kompressibilitet och antag att formationsenergierna och den specifika volymen har försumbara temperaturberoenden.

Lösning:

Den fas med lägst Gibbs fria energi är stabil. $\Delta_f G$ (Kalcit) $<$ $\Delta_f G$ (Aragonit) vilket ger att Kalcit är den stabila strukturen vid rumstemperatur och standard tryck.

De två faserna har samma stabilitet när de har samma Gibbs fria energi

$$G_K = G_A$$

Där K står för Kalcit och A för Aragonit. För att ta reda på det tryck där de har samma stabilitet använder vi den termodynamiska identiteten:

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

Där vi använt att vi söker sambandet vid konstant temperatur.

$$0 = G(\mathrm{A}) - G(\mathrm{K}) = G^0(\mathrm{A}) - G^0(\mathrm{K}) + (V_{m,A} - V_{m,K})\Delta P$$

Där G^0(A) och G^0(A) betecknar Gibbs fria energi vid standard förhållanden. Vi har således:

$$\Delta P = \frac{\Delta_f G_K - \Delta_f G_A}{V_{m,A} - V_{m,K}} = 3502\,\mathrm{bar}$$

Trycket för vilket vi har samma stabilitet för de två faserna är:

$$P = 1\,\mathrm{bar} + \Delta P = 3503\,\mathrm{bar}$$

Vi använder den termodynamiska identiten vid konstant tryck:

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

$$0 = G(\mathrm{A}) - G(\mathrm{K}) = G^0(\mathrm{A}) - G^0(\mathrm{K}) - (S^0(\mathrm{A}) - S^0(\mathrm{K})\Delta T$$

Vilket ger:

$$\Delta T = \frac{G^0(\mathrm{A}) - G^0(\mathrm{K})}{S^0(\mathrm{A}) - S^0(\mathrm{K})}$$

Vi bestämmer enropierna från $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$. Från tabellen har vi ΔS^0(K) = -0.2623 kJ/Kmol och ΔS^0(A) =-0.2664 kJ/Kmol. Med detta erhålles ΔT = -254 K. Temperaturen där de två faserna har samma stabilitet är således T = 298 - 254 = 44 K.

5. Studera entropiförändringen för en sjö som fryser så att ett ytlager av is bildas. Antag att sjön är djup och att vattentemperaturen är 0 °C. Sjöns area är 1 km^2 och den omgivande luften är -10 °C.

   (a) Hur stor värmemängd avger sjön när ett 1 dm tjockt islager bildas med temperaturen -5 °C? (2p)

   (b) Hur mycket ändras sjöns entropi när islagret bildas? (1p)

   (c) Hur mycket ändras den totala entropin? (1p)

Lösning:

Massan is som skall bildas ges av:

$$m = \text{Area} \cdot \text{Tjocklek} \cdot \text{Densitet} = 10^8 \cdot 1 \cdot 1 = 10^8 \text{kg}$$

Från Physics Handbook har vi att värmecapaciteten för is är 2.2 kJ/kgK och omvandlingsvärmen är 333 kJ/kg. Vi antar att meterialparametrarna är temperaturoberoende. Värmen som sjön avger är:

$$Q = m(L_{\text{is}} + c_{\text{is}}\Delta T) = 10^8(333 + 2.2 \cdot 5) = 3.44 \cdot 10^{10} kJ.$$

Entropiförändringen för sjön är:

$$\Delta S = -\frac{Q_{\text{frys}}}{T_{\text{frys}}} + \int_{T_{\text{frys}}}^{T_{\text{is}}} \frac{dq}{T}$$

$$\Delta S = m(-\frac{L_{\text{is}}}{T_{\text{frys}}} + \int_{T_{\text{frys}}}^{T_{\text{is}}} \frac{c_{\text{is}}}{T} dT)$$

$$\Delta S = 10^8(-\frac{333}{273} + 2.2 \ln \frac{268}{273}) = -1.26\, 10^8 \text{kJ/K}$$

Entropiförändringen för omgivningen (en reservoar med temperatur -10 °C) är:

$$\Delta S_R = \frac{3.44 \cdot 10^{10}}{263}) = 1.31\, 10^8 \text{kJ/K}$$

Totala entropiändringen är:

$$\Delta S + \Delta S_R = (-1.26 + 1.31)\, 10^8 = 0.05\, 10^8 \text{kJ/K}$$

6. Betrakta ett system med icke-växelverkande artificiella atomer. Varje atom kan befinna sig i tillstånd med energierna:

$$E_n = n\,\epsilon$$

n är kvanttal ($n = 0, 1, 2 \ldots$) och ϵ en positiv konstant. Den totala energin för systemet med N artificiella atomer ges av U.

(a) Identifiera alla mikrotillstånd för ett system med tre artificiella atomer där $U = 3\epsilon$. (1p)

(b) Bestäm ett generellt uttryck för multipliciteten för fallet med N artificiella atomer och $U = \epsilon M$. ($M = 0, 1, 2 \ldots$) (1p)

(c) Givet att N och M är stora tal, bestäm temperaturen $T(N, M)$ för systemet. (2p)

Ledning: Antalet sätt (s) att lägga a kulor i b burkar är:

$$s = \frac{(a+b-1)!}{a!(b-1)!}$$

Lösning:

Grafisk lösning ger att systemet kan anta 10 tillstånd.

Generellt är multiplciteten:

$$\Omega(N, M) = \frac{(N+M-1)!}{M!(N-1)!}$$

Där N är antalet artificella atomer och M antalet kvanta.

Entropin ges av:

$$S = k_B \Omega(N, M) = k_B \ln(\frac{(N+M-1)!}{M!(N-1)!})$$

$$S = k_B(\ln(N+M-1)! - \ln M! - \ln(N-1)!)$$

Om vi använder Stirlings formel:

$$S = k_B((N+M-1)\ln(N+M-1) - M\ln M - (N-1)\ln(N-1))$$

Vi använder att $U = \epsilon M$:

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial S}{\partial M}\frac{\partial M}{\partial U} = \frac{k_B}{\epsilon}\ln(\frac{N+M-1}{M})$$

Definitionen av temperatur är:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}$$

Vilket ger:

$$T = \frac{\epsilon}{k_B}\ln\frac{1}{\ln(\frac{N+M-1}{M})}$$

Där N är antalet artificella atomer och M antalet kvanta.