Chalmers tekniska högskola
Fysik
Henrik Grönbeck

Tentamen Termodynamik och statistisk mekanik (FTF141/FYP300)

Tid: 25 oktober 2023
Examinator: Henrik Grönbeck (070-2862459)
Hjälpmedel: Physics Handbook, Beta Mathematics Handbook, av Chalmers godkänd miniräknare
Betygsgränser FTF141 (med poäng från I1 och I2): Betyg 3: 17 p, betyg 4: 25 p, betyg 5: 31 p.
Betygsgränser FYP300 (med poäng från I1 och I2): Betyg G: 17 p, betyg VG 28 p.

---

1. Betrakta ett system bestående av en mol av argongas vid atmosfärstryck och rumstemperatur. Systemet karaktäriseras termodynamiskt av dess energi, entalpi, entropi, Helmholtz fria energi, Gibbs fria energi och kemiska potential.

   (a) Beskriv 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:

$$U = 3\,\frac{1}{2} N k_B T = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} \cdot 1 \cdot 8.31 \cdot 300 = 3.74\,\mathrm{kJ}.$$

Entropin kan beräknas med Sackur-Tetrodes ekvation:

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

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

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

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

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

2. Stirlingcykeln består av två isotermer och två isokorer. En värmemotor konstrueras med en Stirlingcykel för n mol av en diatomisk gas. Volymen ändras mellan V_0 och $2V_0$. Vid volymen V_0 är det lägsta och högsta trycket P_0 och $2P_0$.

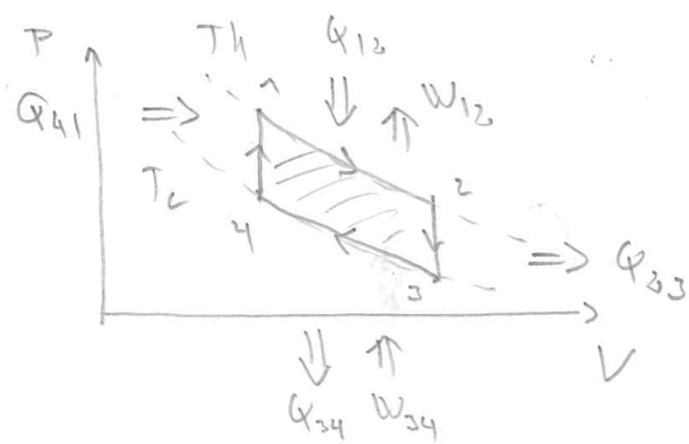
   (a) Åskådliggör Stirlingcykeln och kretsprocessens riktning i ett PV-diagram. (1p)

   (b) Tag fram uttryck för arbete och värmefödena för kretsprocessens fyra processer. Ange om arbetet uträttas på eller av gasen samt om värmet tillförs gasen eller om värmet bortförs. (2p)

   (c) Beräkna verkningsgraden för kretsprocessen. (1p)

   (d) Hur ändras verkningsgraden om kretsprocessen istället utförs med en monoatomisk gas? (1p)

Lösning:



Vi använder ideala gaslagen för att uttrycka isotermernas temperaturer i P_0 och V_0.

$$T_h = \frac{2P_0V_0}{nR}$$

$$T_c = \frac{P_0V_0}{nR}$$

Arbetet för de isoterma processerna ges av:

$$W_{12} = -\int_{V_1}^{V_2} P(V)dV = -nRT_h \int_{V_0}^{2V_0} P(V)dV = -nRT_h \ln(2) = -2P_0V_0 \ln(2)$$

$W_{12} < 0$, så gasen utgör arbete på omgivningen.

$$W_{34} = -\int_{V_2}^{V_1} P(V)dV = -nRT_c \int_{2V_0}^{V_0} P(V)dV = nRT_c \ln(2) = P_0V_0 \ln(2)$$

$W_{12} > 0$, så omgivningen utför arbete på gasen.

Gasen är ideal och energin ändras inte vid en isoterm process. Första huvudsatsen:

$$dU = Q + W$$

$$Q = -W$$

$$Q_{12} = 2P_0V_0\ln(2)$$

$$Q_{34} = -P_0V_0\ln(2)$$

Inget arbete utförs vid de isokora processerna. Värmeflödet ges av:

$$Q_{23} = C_V(T_c - Th) = -P_0V_0C_V/nR$$

$$Q_{41} = C_V(T_h - Tc) = P_0V_0C_V/nR$$

$Q_{23} < 0$, så värme flödar från gasen. $Q_{41} > 0$, så värme tillförs gasen.

Verkningsgraden ges av:

$$e = 1 - \frac{Q_{ut}}{Q_{in}} = 1 - \frac{|Q_{23}| + |Q_{34}|}{|Q_{41}| + |Q_{12}|}$$

$$e = 1 - \frac{P_0V_0\ln(2) + P_0V_0C_V/nR}{P_0V_0C_V/nR + 2P_0V_0\ln(2)} = 1 - \frac{\ln(2) + C_V/nR}{C_V/nR + 2\ln(2)}$$

För en ideal gas är:

$$C_V = \frac{f}{2}nR$$

Där f är antalet frihetsgrader. För en diatomisk gas vid rimliga temperaturer är $f = 5$. För en monoatomisk gas är $f = 3$. Verkningsgraden är:

$$e = 1 - \frac{\ln(2) + f/2}{f/2 + 2\ln(2)}$$

För en diatomisk gas är verkningsgraden 0.18. För en monoatomisk gas är verkningsgraden 0.24.

3. Jorden har två värmekällor, dels mottar jorden strålning från solen och dels värms jorden upp av radioaktiva processer i jordens inre. Om den enda värmekällan var solstrålningen så skulle jordytans medeltemperatur vara 25 °C. Om istället de radioaktiva processerna vore de enda värmekällorna så skulle medeltemperatur istället vara -150 °C. Vad blir jordytans medeltemperatur om hänsyn tas till bägge värmekällorna? Jorden kan anses vara en svartkroppsstrålare och effekter av atmosfären kan försummas. (2p)

Lösning:

Den totala effekten som jorden strålar ut ges av:

$$P_{ut} = 4\pi R^2 \sigma T^4$$

där T är jordens ytemperatur, R är jordens radie och σ Stefan-Boltzmanns konstant. Vid jämvikt måste effekten från värmekällan som värmer upp jorden vara lika stor som den utstrålade effekten. Om enbart solstrålning är värmekälla (P_S) så gäller att:

$$P_S = P_{ut} = 4\pi R^2 \sigma T_S^4$$

Där T_S är 298 K. Om enbart radioaktivprocesser är värmekälla (P_R) så gäller att:

$$P_R = P_{ut} = 4\pi R^2 \sigma T_R^4$$

Där T_S är 123 K. Om man tar hänsyn till bägge processerna gäller:

$$P_{ut} = P_S + P_R$$

$$4\pi R^2 \sigma T^4 = 4\pi R^2 \sigma T_S^4 + 4\pi R^2 \sigma T_R^4$$

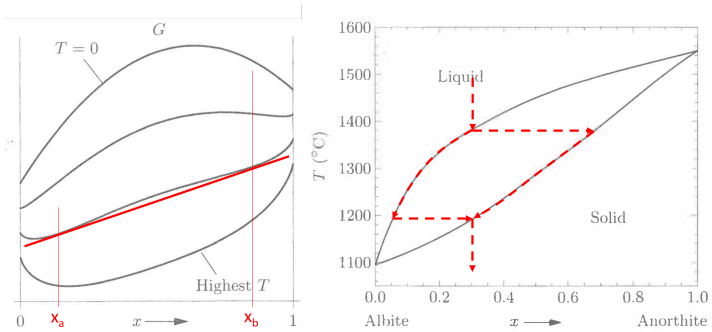
$$T = (T_S^4 + T_R^4)^{1/4} = 300.1\,\mathrm{K}$$

4. Figuren nedan till vänster visar Gibbs fria energi för en ickeideal blanding av två komponenter för fyra olika temperaturer. Blandningen består av N_A A-partiklar och N_B B-partiklar. Låt $x = N_B/(N_A + N_B)$.

   (a) Förklara med termodynamiska argument Gibbs fria energis beroende på temperaturen. (2p)

   (b) Använd figuren till vänster för att exemplifiera och förklara begreppet blandbarhetsgap. (1p)

   (c) Figuren nedan till höger visar fasdiagrammet för fältspat som består av albite ($NaAlSi_3O_8$ och anorthite $CaAl_2Si_2O_8$. $x = 0$ betyder att materialet består endast av albite. Antag att en komposition med x=0.3 kyls från 1500 °C till 1100 °C. Förklara hur komposition ändras när vätskan kyls tills fast fas. (2p)



Lösning:

Gibbs fria enegi ges av:

$$G = U + PV - TS$$

Låt G_A^0 och G_B^0 vara Gibbs fria energi per mol för de oblandade systemen. Totala Gibbs fria energi för det oblandade systemet är:

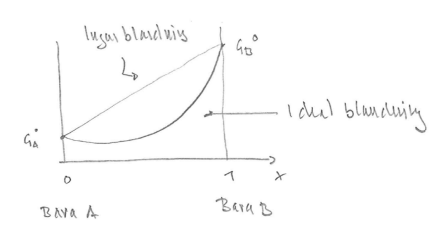
$$G = (1 - x)G_A^0 + xG_B^0$$

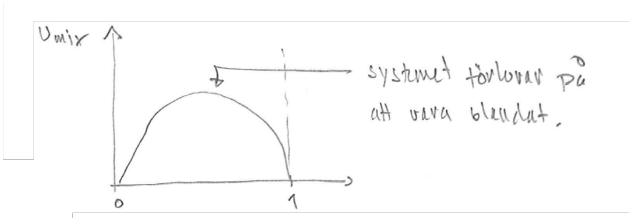
Om systemen är ideala erhålles per mol vid blandning:

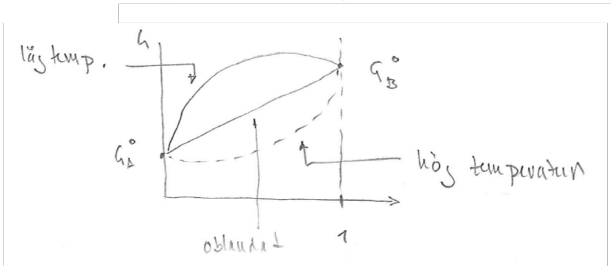
$$G = (1 - x)G_A^0 + xG_B^0 + RT\{x\ln(x) + (1 - x)\ln(1 - x)\}$$

I fallet med växelverkan mellan A och B modifieras G. Attraktiv växelverkan förstärker blandningen. Med repulsiv växelverkan kommer ändringen i energi (U_{mix}) motverka blanding. Temperaturberoendet för U_{mix} är svagt varför temperaturberoendet av blandningsentropin vid tillräckligt höga temperaturer kommer att driva systemet till blandning.

Vid låga temperaturer dominerar energin vilket gör att A och B inte blandas. Vid höga temperaturer dominerar blandingsentropin vilket gör att A och B blandas. Vid intermediära temperaturer kan totala G få ett beroende på x med två minima. Mellan x_a och x_b är det inte fördelaktigt att blanda. Mellan x_a och x_b är det fördelaktigt att ha systemet med komposition som vid x_a och x_b. Detta ger ett blandbarhetsgap.







För fältspat kyls en komposition med x=0.3 från 1500 °C till 1100 °C. Fältspat har ett gap i fasdiagrammet för vissa kompositioner där vätska och gas inte kan blandas. Vid 1380 °C når vätskan gapet. Systemet kommer då att kristallisera i en komposition som har x =0.68. Denna komposition är rik i anthorthite. När temperaturen sänks kommer vätskefasen innehålla mindre del anorthite. Vätskekompositionen följer den övre kurvan medan den fasta fasen följer den nedre kurvan. När temperaturen når 1195 °C har den fasta fasen x=0.3 så vid denna temperaturen kristalliserar slutligen hela systemet.

5. Betrakta ett system som består av två energinivåer, med energierna $E_1 = 0$ och $E_2 = \varepsilon$. Den undre nivån är icke degenererad medan den övre nivån är tvåfaldigt degenererad. Systemet är i termisk kontakt med en omgivning vid temperaturen T.

   (a) Vad är sannolikheten att systemet befinner sig i det övre tillståndet? (1p)

   (b) Bestäm systemets energi och värmekapacitet som funktion av temperaturen. (2p)

   (c) Vad blir energin och värmekapaciteten då $T \to \infty$? (1p)

Lösning:

Tillståndssumman för systemet ges av:

$$Z = \sum_i g_i e^{-E_i} = 1 \cdot e^{0/k_B T} + 2 \cdot e^{-\varepsilon/k_B T} = 1 + 2 \cdot e^{-\varepsilon/k_B T}$$

Sannolikheten (P_2) att systemet befinner sig i det övre tillståndet är:

$$P_2 = \frac{2e^{-\varepsilon/k_B T}}{Z} = \frac{2}{2 + e^{\varepsilon/k_B T}}$$

Systemets energi ges av:

$$U = \sum_i E_i P_i(E_i) \sum_i E_i \frac{g_i e^{-E/k_B T}}{Z} = \frac{0 + 2\varepsilon e^{-\varepsilon/k_B T}}{1 + 2 \cdot e^{-\varepsilon/k_B T}} = \frac{2\varepsilon}{2 + e^{\varepsilon/k_B T}}$$

Inför $x = \varepsilon/k_B T$. Värmekapaciteten ges av:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial T} = 2k_B x^2 \frac{e^x}{(e^x + 2)^2}$$

Då $T \to \infty$ gäller att $x \to 0$. Då temperaturen går mot oändligheten gäller för totala energin:

$$U \to \frac{2\varepsilon}{2+1} = \frac{2\varepsilon}{3}$$

Gränsvärdet motsvarar medelenergin av alla tre tillgängliga tillstånd (ett med energi 0 och två med energi ε). Detta är också vad vi kan förvänta oss eftersom alla tillstånd är lika sannolika när temperaturen är hög.

Eftersom energin går mot ett konstant värde bör värmekapaciteten gå mot 0 mot 0. Det kan förstås även genom uttrycket för värmekapaciteten:

$$C \to 2k_B \cdot 0 \cdot \frac{1}{(2+1)^2} = 0$$

Detta är en konsekvens av att energinivåerna har nått sin maximala ockupation. Med ett begränsat antal energinivåer kommer systemet vid tillräckligt hög temperatur till en situation där det inte går att ytterligare excitera systemet. En temperaturökning leder i det fallet inte till att energin för systemet ökar.

6. Med halvledarteknik kan man skapa system där elektronerna begränsas till att röra sig i ett två-dimensionellt plan. Elektronerna bildar med andra ord en två-dimensionell elektrongas. Elektronernas energitillstånd ges av uttrycket:

$$\varepsilon(n_x, n_y) = \frac{h^2}{8m_e L^2}(n_x^2 + n_y^2)$$

där m_e är elektronens massa och L^2 är arean av det tvådimensionella planet. Typiska tätheter för elektronerna i en två-dimensionell elektrongas är 10^{13} elektroner/cm^2.

(a) Bestäm systemets tillståndstäthet g(ε) i energirummet. (2p)

(b) Använd g(ε) för att härleda ett uttryck för systemets Fermienergi. (2p)

(c) Elektroner följer Fermi-Dirac statistik. Beskriv hur medelockupationen för ett tillstånd med energin ε härleds samt skissa hur medelockupationen ser ut vid T=0 och T≠0. (1p)

Lösning:

Enpartikelenergin ges av:

$$\varepsilon(n_x, n_y) = \frac{h^2}{8m_e L^2}(n_x^2 + n_y^2) = \frac{h^2}{8m_e L^2} n^2 = \varepsilon(n)$$

Med två spinn för varje tillstånd erhålles totala energin:

$$U = 2\sum_{n_x}\sum_{n_y} \varepsilon(n_x, n_y) = 2\int_0^{n_{max}} ndn \int_0^{\pi/2} d\phi \varepsilon(n) = \pi \int_0^{n_{max}} n\varepsilon(n)dn$$

Vi ändrar variabel till energi istället för kvanttal.

$$n = \sqrt{\frac{8m_e L^2}{h^2}}\sqrt{\varepsilon}$$

$$dn = \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}}\sqrt{\frac{8m_e L^2}{h^2}}d\varepsilon$$

Energin kan då skrivas:

$$U = \int_0^{\varepsilon_F} \frac{4\pi m_e L^2}{h^2}\varepsilon d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon$$

Tillståndstätheten ges således av:

$$g(\varepsilon) = \frac{4\pi m_e A}{h^2}$$

Där A är arean (L^2).

Låt N vara antalet elektroner:

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{4\pi m_e A}{h^2}\varepsilon_F$$

Vi har även att (A_F är Fermiytan):

$$N = 2\frac{1}{4}A_F = 2\frac{1}{4}\pi n_{max}^2 = \frac{\pi}{2}n_{max}^2$$

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{8m_eA}\,n_{max}^2 = \frac{h^2}{4\pi m_e}\frac{N}{A}$$

Således har vi:

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{4\pi m_e}\frac{N}{A}$$