Chalmers tekniska högskola
Fysik
Henrik Grönbeck

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

Tid: 4 januari 2024
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 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 den 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:

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

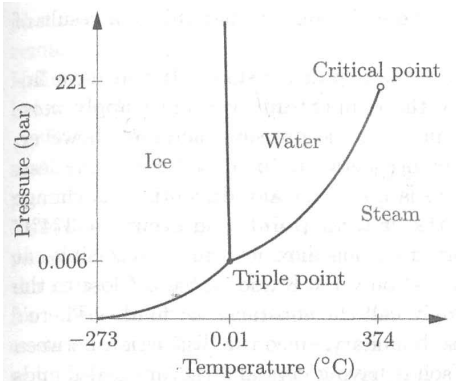
Eller:

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

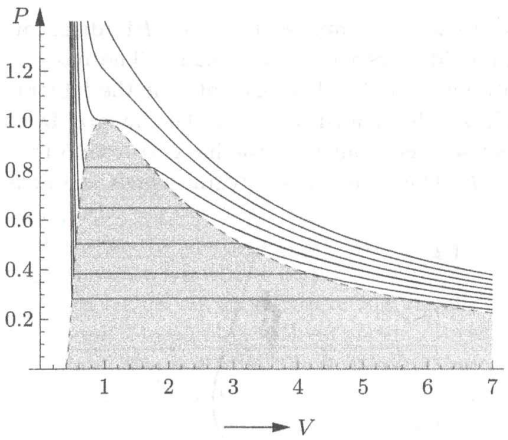
Skillnaden i entropi är omvandlingsentalpin delat med temperaturen vilket ger den sökta relationen:

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

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. Antag att en kopp kaffe används som värmekälla med konstant värmekapacitet till en ideal värmemaskin. Kaffekoppen har volymen 2 dl och kaffet har initialt temperaturen 100 °C. Den omgivande luften har rumstemperatur. (4p)

   (a) Härled ett uttryck för hur stort arbete som maximalt kan utvinnas av värmemaskinen.

   (b) Beräkna numerisk hur mycket arbete som kan utvinnas ur kaffet. Jämför resultaten med den totala värmen som avges från koppen. Ange svar i kJ och %.

Lösning:

Värme flödar från kaffekoppen tills den har samma temperatur som omgivningen. Beteckna kaffets temperatur T_h och omgivnings temperatur T_c. Kaffets värmekapacitet är C_v. En ideal värmemaskin har verkningsgraden:

$$e = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

Värmen från koppen ges av:

$$dq_v = -C_v\, dT$$

Det maximalt utvunna arbetet (W) är:

$$W = -\int_{T_h}^{T_c} (1 - \frac{T_c}{T}) C_v\, dT$$

$$W = C_v(T_h - T_c) - C_v T_c \ln(\frac{T_h}{T_c})$$

Arbetet från koppen ges av:

$$W = 4.18 \cdot 0.2 \cdot ((372 - 300) - 300 \cdot \ln(372/300)) = 6.2\,\mathrm{kJ}$$

Värmet från koppen ges av:

$$Q_v = C_v \cdot m \cdot \Delta T$$

där m är massan av kaffet (vatten).

$$Q_v = 4.18 \cdot 0.2 \cdot (372 - 300) = 60\,\mathrm{kJ}$$

$$W/Q_v = 10\%$$

3. Betrakta en cylinder som är uppdelad i två lika stora volymer med en fixerad kolv. Den ena volymen innehåller 1 mol neon gas med 4 atmosfärers tryck. Den andra volymen innehåller argon gas med 1 atmosfärers tryck. Gaserna kan anses vara ideala. Cylindern är termiskt isolerad och har temperaturen 300 K. Fixeringen av kolven lossas så att den kan röra sig fritt. På grund av en liten friktion stannar kolven vid en jämviktsposition. (4p)

   (a) Beräkna temperaturen för systemet efter det att jämvikt uppnåtts.
   (b) Beräkna förhållandet mellan slutvolymerna för neon och argon.
   (c) Beräkna totala förändringen av systemets entropi. Ange svaret i J/K.
   (d) Beräkna förändringen av systemets entropi om kolven tas bort. Ange svaret i J/K.
   (e) Hur ändras svaren (a)-(d) om den initiala volymen med neon gas ersätts med 1 mol argon gas också med 4 atmosfärers tryck.

Lösning:

Energin för en ideal gas beror bara på temperaturen så jämviktstemperaturen ändrar sig inte, den är 300K.

Vi använder ideala gaslagen:

$$PV = nRT$$

Innan jämvikt är volymerna lika stora (V_i). Vi har då för Ne delen att:

$$V_i = \frac{RT}{4}$$

Med vilket vi får att antalet mol argon är 1/4. Förhållandet mellan volymerna är således vid jämvikt $V_{\mathrm{Ne}}/V_{\mathrm{Ar}} = 4$.

Totala ändringen av entropin är:

$$\Delta S = n_{\mathrm{Ne}} R \ln(\frac{V_f}{V_i})_{\mathrm{Ne}} + n_{\mathrm{Ar}} R \ln(\frac{V_f}{V_i})_{\mathrm{Ar}}$$

$$\Delta S = 1 \cdot R \ln(\frac{4/5}{1/2}) + 0.24 \cdot R \ln(\frac{1/5}{1/2}) = 2.0\,\mathrm{J/K}$$

Det blir ett tillskott på grund av blandningsentropin:

$$\Delta S_{\mathrm{mix}} = -n \cdot R \cdot [\ln(x) + (1-x) R \ln(1-x)]$$

där x är blandningen, $x = 1/1.25$ och $n = 1.25$. Insättning ger att $\Delta S_{\mathrm{mix}} = 5.2$ J/K.

(a)-(c) ändras inte. Om gaserna är samma erhålles ingen blandingsentropi i (d)

4. Antag att ett system har fyra tillstånd med tillhörande energier 0, ϵ, ϵ och 2ϵ (två tillstånd har samma energi). Systemet är i jämvikt med ett värmebad som har temperaturen T. (4p)

   (a) Vad är sannolikheten att systemet skall befinna sig i tillstånd med energi ϵ?

   (b) Vad är medelvärdet av systemets energi.

   (c) Vad är medelvärdet av systemets energi i gränserna $T = 0$ och $T \to \infty$.

Lösning:

Det kvantmekaniska systemet beskrivs av en kanonisk fördelning. Tillsåndssumman ges av:

$$Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T}$$

För det angivna systemet har vi:

$$Z = 1 + 2e^{-\epsilon/k_B T} + e^{-2\epsilon/k_B T}$$

Sannolikheten (P) att systemet skall befinna sig i tillstånd med energi ϵ är:

$$P = \frac{2e^{-\epsilon/k_B T}}{Z}$$

Energimedelvärdet är:

$$\bar{E} = \frac{1}{Z}(2\epsilon\, e^{-\epsilon/k_B T} + 2\epsilon\, e^{-2\epsilon/k_B T})$$

T$\to$0 ger att $\bar{E} \to$0 vilket är grundtillståndet.

T$\to \infty$ ger att $\bar{E} \to \epsilon$ vilket betyder att alla tillstånd är lika sannolika.

5. Månen värms upp genom solstrålning. Solen strålar ut i alla rikningar med den totala effekt $3.9 \cdot 10^{26}$ W. Avståndet mellan solen och månen är $1.5 \cdot 10^{11}$ m. Beräkna temperaturen på månens yta då: (4p)

   (a) solen står i zenit sett från månytan.

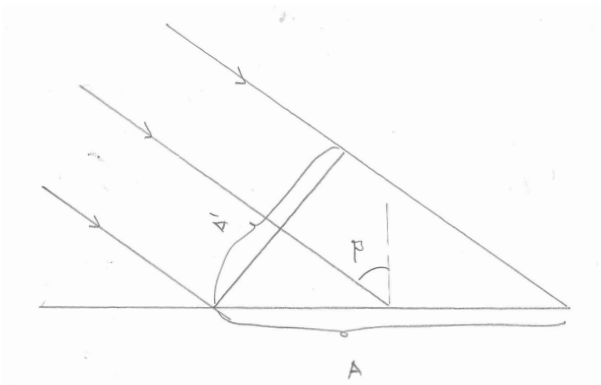
   (b) solen står 45° över månhorisonten.

Lösning:

Man kan se på denna uppgift på lika sätt. Om vi antar att uppvärmningen av månen är lokal får vi. Solens instrålade effekt på arean A' är:

$$P_{in} = \frac{A'P}{4\pi R^2}$$

Där R är avståndet mellan solen och månen och P solens effekt. Den utstrålade effekten



på arean A är:

$$P_{ut} = \sigma A T^4$$

Vid jämvikt gäller:

$$P_{in} = P_{ut}$$

$$\frac{A'P}{4\pi R^2} = \sigma A T^4 = \frac{\sigma A' T^4}{cos\beta}$$

$$T^4 = \frac{P cos\beta}{4\pi\sigma R^2}$$

Temperaturen vid zenit är 395 K och vid $\beta = 45°$ 362 K.

Om vi istället antar att hela månen strålar ut får vi instrålningen:

$$P_{in} = \frac{cos\beta \pi R_M^2 P}{4\pi R^2}$$

Där R_M är månradien. Den utstrålade effekten är:

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

Vid jämvikt gäller:

$$P_{in} = P_{ut}$$

$$T^4 = \frac{P cos\beta}{16\pi\sigma R^2}$$

Temperaturen vid zenit är 279 K och vid $\beta = 45°$ 256 K.

6. Betrakta ett fast ämne som kan existera i två kritallina strukturer, α och β. Vid atmosfärstryck gäller att α-fasen är stabil vid låga temperaturer men övergår i β-fasen vid temperaturen T_0 (K). Vid denna övergång måste värmemängden q (J/kg) tillföras. För båda faserna gäller att värmekapaciteten vid konstant tryck (C_P) är proportionell mot T^3, men med olika proportionalitetskonstanter (a_α och a_β). Enligt tredje huvudsatsen gäller att entropin är noll för båda faserna vid $T = 0$. Bestäm skillnaden i Gibbs fria energi mellan faserna som funktion av temperatur vid atmosfärstryck uttryckt endast i de två parametrarna q och T_0. (5p)

Lösning:

För de två faserna gäller:

$$C_P^\alpha = a_\alpha T^3$$

och

$$C_P^\beta = a_\beta T^3$$

Vid konstant tryck gäller:

$$\Delta H = \int_0^T C_P \, dT$$

$$\Delta S = \int_0^T \frac{C_P}{T} \, dT$$

För $i = \alpha, \beta$ gäller således:

$$\Delta H_i(T) = H_i(0) + \int_0^T a_i T^3 \, dT = H_i(0) + \frac{a_i}{4} T^4$$

$$\Delta S_i(T) = S_i(0) + \int_0^T \frac{a_i T^3}{T} \, dT = S_i(0) + \frac{a_i}{3} T^3 = \frac{a_i}{3} T^3$$

Där vi använt tredje huvudsatsen ($S(0) = 0$). Vi har för Gibbs fria energi ($G = H - TS$):

$$G_i(T) = H_i(0) + \frac{a_i}{4} T^4 - \frac{a_i}{3} T^4 = H_i(0) - \frac{a_i}{12} T^4$$

Inför:

$$\Delta G(T) = \Delta G_\beta - \Delta G_\alpha$$

$$\Delta H(T) = \Delta H_\beta - \Delta H_\alpha$$

Detta ger:

$$\Delta G(T) = \Delta H(0) - \frac{\Delta a}{12} T^4$$

$$\Delta H(T) = \Delta H(0) + \frac{\Delta a}{4} T^4$$

Där:

$$\Delta a = a_\beta - a_\alpha$$

Vid fasomvandlingen ($T = T_0$) gäller:

$$\Delta G(T_0) = 0$$

$$\Delta H(T_0) = q$$

Vilket ger:

$$q = \frac{\Delta a}{3} T_0^4$$

Och vi har slutligen att:

$$\Delta G(T) = \frac{\Delta a}{12} T_0^4 [1 - (\frac{T}{T_0})^4]$$

$$\Delta G(T) = \frac{q}{4} [1 - (\frac{T}{T_0})^4]$$