

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

Tid: 21 augusti 2024

Examinator: Henrik Grönbeck (070-2862459)

Hjälpmedel: Physics Handbook, Beta Mathematics Handbook, av Chalmers godkänd miniräknare

Betygsgränser FTF14X (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: 27 p.

1. Betrakta vatten i dess tre faser: fast fas, vätskefas och gasfas. (5p)

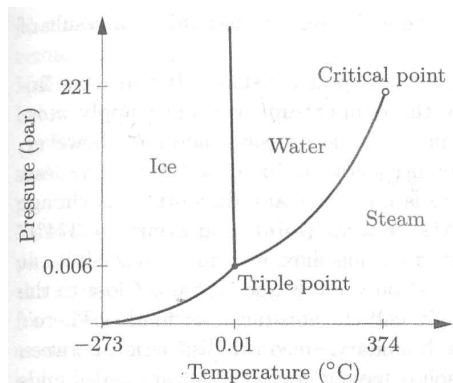
- Rita ett schematiskt P-T fasdiagram för vatten där du markerar trippelpunkten och kritiska punkten.
- Beskriv översiktligt hur ett fasdiagram konstrueras.
- För fäsjämviktslinjen mellan gasfas och vätskefas gäller Clasius-Claperyons relation:

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

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

Lösning:

Figuren nedan visar ett P-T diagram för vatten.



Ett fasdiagram konstrueras genom att undersöka vilken fas som har lägst fri energi. I en omgivning med konstant tryck och temperatur undersöker man vilken fas som har lägst Gibbs fria energi.

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:

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

2. Betrakta ett system bestående av en mol av argongas vid atmosfärstryck och rumstemperatur. Systemet karakteriseras termodynamiskt av dess energi, entalpi, entropi, Helmholtz fria energi, och Gibbs fria energi. (5p)

- (a) Beskriv med ord hur entalpi, entropi, Helmholtz fria energi och Gibbs fria energi kan förstås.
- (b) Beräkna energi, entropi och Gibbs fria energi för systemet. Systemet kan anses vara en klassisk, icke relativistisk ideal gas.

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.

Om argon behandlas som en ideal gas har den endast kinetisk energi som kan beräknas med ekvipartitionsteoremet:

$$U = 3 \frac{1}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T = \frac{3}{2} \cdot 1 \cdot 8.31 \cdot 300 = 3.74 \text{ kJ.}$$

Entropin kan beräknas med Sackur-Tetrodes ekvation:

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

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

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

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

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

3. Betrakta ett system där rörelsen för en N_2 gas begränsas till två dimensioner. N_2 kan anses vara en ideal gas. (4p)

- (a) Härled ett uttryck för den ideala gasens fartfördelning.
- (b) Vilken hastighetsvektor är mest sannolik?
- (c) Vilken fart är mest sannolik för en gas av N_2 vid 300 K?

Lösning:

Sannolikheten att en molekyl har en hastighets vektor \vec{v} är proportionellt mot Boltzmann faktorn $e^{mv^2/2k_B T}$. Hastighetsvektorerna ligger i ett tvådimensionellt plan. Hastighetsvektorerna har som har farten v ligger på en cirkel med omkretsen $2\pi v$: Distributionen av farter ges då av:

$$D(v) = C 2\pi v e^{-\frac{1}{2}mv^2/k_B T}$$

Konstanten C erhålles från:

$$1 = \int_0^{\text{inf}} C 2\pi v e^{-\frac{1}{2}mv^2/k_B T} dv$$

$$C = \frac{m}{2\pi k_B T}$$

Vilket ger

$$D(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right) 2\pi v e^{-\frac{1}{2}mv^2/k_B T}$$

Den mest sannolika hastighetsvektorn är 0 eftersom denna har störst Boltzmann faktor.

Den mest sannolika farten erhålles genom att derivera $D(v)$ för att få extrem värdet.

$$0 = \frac{dD(v)}{dv} = C 2\pi \left(1 - \frac{mv^2}{k_B T}\right) e^{-\frac{1}{2}mv^2/k_B T}$$

Detta ger:

$$v_{\text{max}} = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

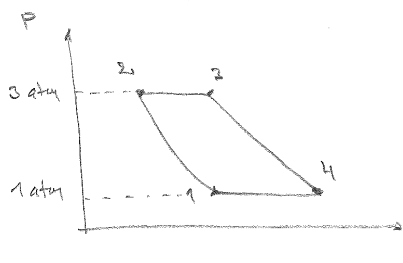
Den mest sannolika farten vid 300 K är:

$$v_{\text{max}} = \sqrt{\frac{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{28 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27}}} = 298 \text{ m/s}$$

4. 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 (se figure) 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.



Det är en kretsprocess och vi använder första huvudsatsen:

$$0 = dU = Q + W_{netto} = Q_{23} + Q_{41} + W_{netto}$$

Nettoarbetet ges således av:

$$W_{netto} = -(Q_{23} + Q_{41}) = -(nC_P(T_3 - T_2) + nC_P(T_1 - T_4))$$

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 gör detta genom att analysera de adiabatiska processerna.

Eftersom $Q = 0$ för en adiabatisk process, har vi:

$$dU = W = -PdV$$

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:

$$dU = \frac{f}{2}k_B dT = -PdV = -\frac{Nk_B T}{V}dV$$

$$\frac{f}{2} \frac{1}{T} dT = -\frac{1}{V} dV$$

Integration ger:

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

För en adiabatisk process gäller således:

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

Om vi använder ideala gaslagen:

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

Vi har:

$$T_2 = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{2/5} \cdot T_1 = \left(\frac{3}{1}\right)^{2/5} \cdot 273 = 423 \text{ K}$$

$$T_4 = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{2/5} \cdot T_3 = \left(\frac{1}{3}\right)^{2/5} \cdot 573 = 369 \text{ K}$$

Nettoarbetet ges av:

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

Arbetet är negativt vilket betyder att arbete utförs på omgivningen.

Verkningsgraden ges av:

$$e = \frac{|W_{\text{netto}}|}{Q_{\text{in}}} = \frac{|W_{\text{netto}}|}{n C_P (T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 0.36$$

5. Aragonit och kalcit är två fasta faser av kalciumkarbonat (CaCO_3). Data för faserna vid standard tryck och temperatur finns i tabellen. ΔG_f och ΔH_f är Gibbs fria energi och entalpi för formation i förhållande till referenssubstanser. V är volymen. (5p)

- (a) Vilken form av kalciumkarbonat är stabil vid standard tryck och temperatur?
- (b) Antag att temperaturen är 25 °C. Vid vilket tryck har bägge formerna samma stabilitet?
- (c) Antag att trycket är 1 bar. Vid vilken temperatur har bägge formerna samma stabilitet?

Ledning: Antag att ΔH_f och volymerna är oberoende av temperatur och tryck.

	ΔG_f (kJ/mol)	ΔH_f (kJ/mol)	V (cm ³ /mol)
Aragonit	-1128.47	-1207.85	33.93
Kalcit	-1129.51	-1207.68	36.90

Lösning:

Från tabellen har vi att: $\Delta G_f(\text{Kalcit}) < \Delta G_f(\text{Aragonit})$ vilket betyder att kalcit är den stabila formen vid standard tryck och temperatur.

Vi söker trycket då:

$$G_A(P) - G_K(P) = 0$$

där G_A och G_K betecknar Gibbs fria energi för de två faserna. Vi har den termodynamiska identiteten:

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

$$G_A = G_A^\circ + V_A dP$$

$$G_K = G_K^\circ + V_K dP$$

$$G_A(P) - G_K(P) = G_A^\circ + V_A dP - G_K^\circ - V_K dP = 0$$

$$dP = \frac{G_A^\circ - G_K^\circ}{V_K - V_A}$$

Trycket ges av $P = P^\circ + dP = 3503$ bar.

För att se vid vilken temperatur de bägge faserna har samma stabilitet använder vi den termodynamiska identiteten med konstant tryck:

$$dG = -SdT$$

För att bestämma S för de två faserna använder vi:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f$$

och antar att ΔH_f och ΔS_f inte beror av tryck och temperatur. ΔS_f (kalcit) = 0.2623 kJ/molK och $\Delta_f S$ (aragonit) = 0.2664 kJ/molK. Skillnaden i entropi mellan de två faserna är 4.1 J/molK.

Faserna har samma stabilitet då:

$$G_A(T) - G_K(T) = G_A^\circ - S_A dT - G_K^\circ + S_K dT = 0$$

$$dT = \frac{G_A^\circ - G_K^\circ}{S_A - S_K} = \frac{-170}{4.1}$$

$dT = -254$ K. Temperaturen vid samma stabilitet är 44 K.

6. Betrakta ett system av N särskiljbara tvånivå system i termisk jämvikt vid temperaturen T . Varje tvånivå system kan befinna sig i antingen grundtillståndet eller ett exciterat tillstånd med energin ϵ över grundtillståndet. (3p)

- (a) Beräkna sannolikheten för att ett av tvånivåsystemen skall vara exciterat. Rita en graf hur sannolikheten beror av temperaturen.
- (b) Beräkna entropin för hela systemet. Rita en graf hur entropin beror av temperaturen.

Lösning:

Sannolikheten för att ett av tvånivåsystemen skall vara exciterat ges av:

$$P = \frac{1}{Z} e^{-\epsilon/k_B T}$$

Tillståndssumman ges för ett tvånivåsystem av:

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

Sannolikheten för att vara exciterat ges således av:

$$P = \frac{1}{e^{\epsilon/k_B T} + 1}$$

För hela systemet av tvånivåsystem är tillståndssumman:

$$Z_N = (1 + e^{-\epsilon/k_B T})^N$$

Entropin ges av:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)$$

Helmoltz fria energi är:

$$F = -k_B T \ln(Z_N)$$

Entropin ges då av:

$$S = \frac{N\epsilon}{T} \frac{1}{1 + e^{\epsilon/k_B T}} + Nk_B \ln(1 + e^{-\epsilon/k_B T})$$

Hur sannolikhet och entropi beror av temperaturen visas i figuren.

