

Tentamen Termodynamik och statistisk mekanik (FTF141/FYP300)

Tid: 30 oktober 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 27 p.

1. Sackur-Tetrodes ekvation beskriver entropin för en monoatomisk ideal gas med N atomer i en volym V . Atomerna har massan m . Den termiska energin är U . (5p)

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

- (a) Beskriv schematiskt hur Sackur-Tetrodes ekvation kan härledas.
- (b) Vilken typ av entropi beskriver Sackur-Tetrodes ekvation?
- (c) Under adiabatisk kvasistatisk kompression eller expansion är PV^γ konstant. P är tryck, V är volym och γ är den adiabatiska koefficienten. Härled $PV^\gamma = \text{konstant}$ vid adiabatisk kvasistatisk kompression eller expansion av en monoatomisk ideal gas genom att använda Sackur-Tetrodes ekvation.
- (d) För en monoatomisk ideal gas gäller att $C_V = \frac{3}{2} N k_B$. Härled detta från Sackur-Tetrodes ekvation ovan.
- (e) Skissa och förklara temperaturberoendet av C_V för en gas med diatomiska molekyler.

Lösning:

- (a) Sackur-Tetrodes ekvation härleds från Boltzmanns uttryck för entropi:

$$S = k_B \ln \Omega$$

För att få multipliciteten (antal möjliga tillstånd) Ω krävs en diskretisering av fasrummet. Detta är ett sätt att införa kvantmekanik i en klassisk härledning. Diskretiseringen görs genom att i en dimension anta $\Delta x \Delta p_x = h$. Rums- och rörelsekoordinater är oberoende varför vi för en partikel kan skriva:

$$\Omega(1, V, U) = \Omega_V \Omega_p = \frac{V W_3}{(\Delta x \Delta p_x)^3} = \frac{V W_3}{h^3}$$

För N oskiljbara partiklar blir detta:

$$\Omega(N, V, U) = \frac{V^N W_{3N}}{N! h^{3N}}$$

Genom att använda Stirlings formel erhålles Sackur-Tetrodes ekvation.

- (b) Sackur-Tetrodes ekvation beskriver translationsentropi och konfigurationsentropi.
 (c) Vid en adiabatiskprocess sker inget värmeutbyte. Entropin är konstant. Vid konstant antal partiklar innebär detta att:

$$VU^{3/2} = \text{konstant}$$

För en monoatomisk gas gäller att energin ges av:

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T$$

Om vi dessutom använder ideala gaslagen får vi:

$$VU^{3/2} = V\left(\frac{3}{2}Nk_B T\right)^{3/2} = V\left(\frac{3}{2}PV\right)^{3/2} = \text{konstant}$$

Varför:

$$PV^\gamma = \text{konstant}$$

Där $\gamma = 5/3$.

- (d) Vi använder definitionen av temperatur:

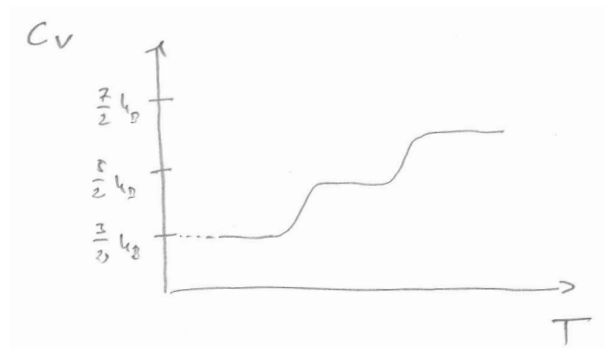
$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = k_B N \frac{3}{2} \frac{1}{U}$$

Vilket ger:

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T$$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2}Nk_B$$

- (e) Vid låga temperaturer är endast translationer exciterade vilket ger $C_V = \frac{3}{2}Nk_B$. Vid tillräckligt höga temperaturer exciteras rotationer. För en diatomisk molekyl finns två rotationer vilket ger $C_V = \frac{5}{2}Nk_B$. Vid ännu högre temperaturer exciteras vibrationen. Vibrationen har två frihetsgrader: En för potentiell energi och en för kinetisk energi.



2. Ett paramagnetiskt material består av N partiklar med spinn 1. Varje partikel har det magnetiska momentet μ . I ett yttre magnetfält B blir orienteringen av de magnetiska momenten kvantiserade i tre riktningar: parallellt, vinkelrät och antiparallellt med fältet. Detta ger energierna $-\mu B$, 0 och μB . Bestäm systemets värmekapacitet vid konstant magnetfält som funktion av temperaturen. Använd att $k_B T \gg \mu B$. (4p)

Lösning:

För en partikel i systemet är tillståndsfunktionen:

$$Z = e^{mB\beta} + 1 + e^{-mB\beta}$$

Där $\beta = 1/k_B T$. Energin ges av:

$$U = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{mB(e^{mB\beta} - e^{-mB\beta})}{e^{mB\beta} + 1 + e^{-mB\beta}}$$

Låt $x = mB\beta$. $x \ll 1$.

$$f(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + 1 + e^{-x}} \rightarrow \frac{2x}{3}, x \rightarrow 0$$

För N partiklar erhålles:

$$U = -\frac{2N}{3} \frac{(mB)^2}{k_B T}$$

Värmekapaciteten ges av:

$$C_B = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,B} = \frac{2Nk_B}{3} \left(\frac{mB}{k_B T}\right)^2$$

3. En molnfri sommardag står solen 60° över horisonten. Solens strålar värmer en horisontell svart yta. Vilken är den högsta temperatur som ytan kan få? Den instrålade effekten från solen mot jorden är 1370 W/m^2 . (4p)

Lösning:

En yta som är vinklerät mot solens strålar tar emot effekten P_{sol} . Vinkeln mellan solens strålar och den studerade ytan är 60° . Den instrålade effekter blir:

$$P_{\text{in}} = \cos(30^\circ) P_{\text{sol}}$$

Eftersom ytan är svart blir den utstrålade effekten P_{ut} :

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

Vid jämvikt gäller $P_{\text{ut}} = P_{\text{in}}$, vilket ger:

$$T = \left(\frac{\cos(30^\circ) P_{\text{sol}}}{\sigma} \right)^{1/4}$$

Med $P_{\text{sol}} = 1370 \text{ W/m}^2$ och $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$ erhåller $T = 380 \text{ K} = 107^\circ\text{C}$.

4. Två gasbehållare, som vardera har volymen 10 m^3 , är förenade med en ventil. Från början är ventilen stängd och behållarna innehåller olika mängder helium med rumstemperatur ($20 \text{ }^\circ\text{C}$). I den ena behållaren är trycket 100 kPa och i den andra 500 kPa . När kranen öppnas strömmar gas mellan de två behållarna. Behållarnas väggar är värmeisolerade och gasen kan anses vara en ideal gas. Bestäm entropiändringen för processen. (4p)

Lösning:

När ventilen är stängd så ger ideala gaslagen:

$$P_1 V = N_1 k_B T$$

$$P_2 V = N_2 k_B T$$

När ventilen öppnats och trycket utjämnats gäller:

$$P(2V) = (N_1 + N_2) k_B T = (P_1 V + P_2 V)$$

$$P = \frac{1}{2}(P_1 + P_2) = 300 \text{ kPa}$$

Behållaren är värmeisolerad varför $\Delta U = 0$. Vilket ger att $\Delta T = 0$ eftersom gasen anses vara ideal.

Vi använder Sackur-Tetrodes ekvation:

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

Initialt är entropin:

$$S_i = k_B N_1 \ln \left(\frac{V}{N_1} \right) + k_B N_2 \ln \left(\frac{V}{N_2} \right) + (N_1 + N_2) k_B \text{ konstant}$$

Den finala entropin är:

$$S_f = k_B (N_1 + N_2) \left\{ \ln \left(\frac{2V}{N_1 + N_2} \right) + (N_1 + N_2) k_B \text{ konstant} \right\}$$

Entropiändringen för processen är:

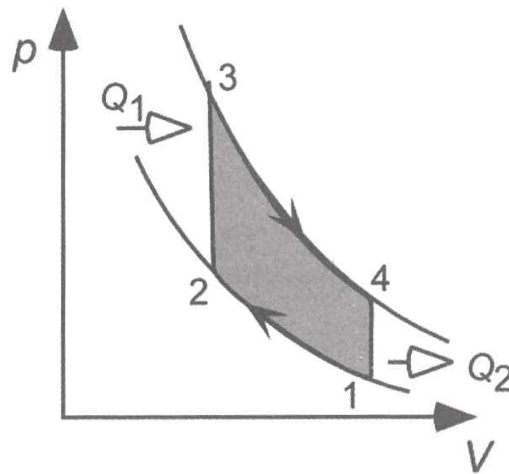
$$\Delta S = k_B (N_1 + N_2) \ln \left(\frac{2V}{N_1 + N_2} \right) - k_B N_1 \ln \left(\frac{V}{N_1} \right) - k_B N_2 \ln \left(\frac{V}{N_2} \right)$$

$$\Delta S = k_B N_1 \ln \left(\frac{2N_1}{N_1 + N_2} \right) + k_B N_2 \ln \left(\frac{2N_2}{N_1 + N_2} \right) = \frac{P_1 V}{T} \ln \left(\frac{P_1}{P} \right) + \frac{P_2 V}{T} \ln \left(\frac{P_2}{P} \right)$$

Insättning av värden ger $\Delta S = 5 \text{ kJ/K}$.

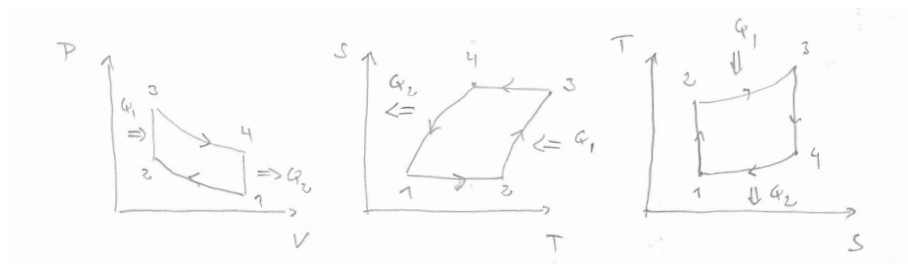
5. Figuren visar Otto-cykeln. Cykeln består av två isokora och två adiabatiska processer. Bränsle antänds och värme tillförs vid Q_1 medan värme avförs tillsammans med förbränningsprodukter vid Q_2 . Antag att en Otto-motor arbetar omgiven av luft vid rumstemperaturen $20\text{ }^\circ\text{C}$ som motsvarar processens lägsta temperatur. Processens högsta temperatur är $800\text{ }^\circ\text{C}$ och det maximala kompressionsförhållandet (V_1/V_2) är 8. Luft kan approximeras som en ideal gas med tvåatomiga molekyler. (5p)

- Skissa ett diagram hur entropin (S) förhåller sig till temperaturen (T) för Otto-processen.
- Bestäm temperaturen i processens fyra hörnpunkter (1, 2, 3 och 4).
- Beräkna verkningsgraden för processen.
- Ge ett fysikaliskt argument varför verkningsgraden för Otto-cykeln är högre med en monoatomisk gas än för luft.



Lösning:

- Skissa ett diagram hur entropin (S) förhåller sig till temperaturen (T) för Otto-processen.



- $T_1 = 20\text{ }^\circ\text{C}$ och $T_3 = 800\text{ }^\circ\text{C}$. För de adiabatiska processerna gäller:

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

Där f är antalet frihetsgrader.

$$T_2 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{2/f} T_1 = (8)^{2/5} 293 = 673 \text{ K}.$$

$$T_4 = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{2/f} T_3 = \left(\frac{1}{8}\right)^{2/5} 1073 = 467 \text{ K}.$$

(c) Beräkna verkningsgraden för processen. Verkningsgraden ges av:

$$e = \frac{|W|}{Q_h} = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{c_v(T_4 - T_1)}{c_v(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

Insättning av temperaturerna ger $e = 0.57$.

(d) Med luft används värme för att excitera rotationer (och vibrationer) hos molekylerna som inte bidrar till att utföra arbete.

6. Ett fast ämne kan anta två olika kristallina strukturer: α och β . Vid atmosfärstryck gäller att α -fasen är stabil vid låga temperaturer men övergår till β -fasen vid temperaturen T_0 . Vid övergången måste värmen q tillföras. För båda faserna gäller att värmekapaciteten vid konstant tryck är proportionell mot T^3 , men med olika proportionalitetskonstanter. Enligt tredje huvudsatsen gäller att entropin är lika med noll för båda faserna vid $T = 0$. Bestäm skillnaden i Gibbs fria energi mellan faserna som funktion av temperatur uttryckt endast i de två parametrarna q och T_0 . (4p)

Lösning:

För de två faserna av det fasta ämnet gäller att:

$$C_P = \gamma_i T^3$$

Här betecknar i antingen α eller β . γ_i är konstant. Gibbs fria energi (G) ges av:

$$G = U + PV - TS = H - TS$$

Vi behöver beräkna H och S . Ändringen av entalpi och entropi ges vid konstant tryck av:

$$\Delta H = \int C_P dT$$

$$\Delta S = \int \frac{C_P}{T} dT$$

Med C_P för de två faserna erhålles:

$$H_i(T) = H_i(0) + \int_0^T \gamma_i t^3 dt = H_i(0) + \frac{\gamma_i}{4} T^4$$

$$S_i(T) = S_i(0) + \int_0^T \frac{\gamma_i t^3}{t} dt = \frac{\gamma_i}{3} T^3$$

Där vi använt tredje huvudsatsen: $S_i(0)=0$. Med uttrycken för H och S erhålles:

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

Vi är intresserade av skillnaden i Gibbs fria energi och entalpi för α och β . Beteckna differensen mellan γ_α och γ_β med $\Delta\gamma$.

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

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

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

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

Vid fasomvandlingen vid $T = T_0$ gäller:

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

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

Detta ger:

$$\Delta H(0) - \frac{\Delta\gamma}{12}T_0^4 = 0$$

$$\Delta H(0) + \frac{\Delta\gamma}{4}T_0^4 = q$$

Vilket ger:

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

Vi får:

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

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