

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

Datum: 8 januari 2025

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. Följande frågor kräver inga beräkningar utan bara förklaringar. (5p)

- (a) Kvoten C_P/C_V för de tre gaserna N_2 , C_2H_6 och He har vid rumstemperatur uppmäts till 1.404, 1.21 och 1.66. Motivera de tre värdena på kvoten C_P/C_V .
- (b) För ett isolerat system ökar entropin vid alla spontana processer. Vid jämvikt är entropin konstant och maximal. Vad gäller på motsvarande sätt för ett system med konstant volym som är i kontakt med en värmereservoar eller ett system med konstant tryck som är i kontakt med en värmereservoar.
- (c) Vad menas med blandningsentropi och varför finns den?
- (d) Varför är ledningselektronernas bidrag till värmekapaciteten för en metall bara en bråkdel av vad man förväntar sig klassiskt?

Lösning:

- (a) Klassiskt är medelenergin för varje frihetsgrad med kvadratisk beroende på koordinat eller hastighet $\frac{1}{2}k_B T$. Om f är antalet frihetsgrader och N_0 Avogadros tal ges energin för en mol av:

$$E = \frac{f}{2} k_B T N_0$$

Värmekapaciteten för en mol är:

$$c_v = \frac{dE}{dT} = \frac{f}{2} R$$

$$c_p = c_v + R = \left(\frac{f}{2} + 1\right) R$$

$$\frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{2}{f}$$

He har tre frihetsgrader vilket ger kvoten 1.67. N_2 har fem frihetsgrader (tre translation och två rotation) vilket ger kvoten 1.40. C_2H_6 har några vibrations frihetsgrader vilket ger en lägre kvot. Från det experimentella värdet får vi att antalet frihetsgrader för C_2H_6 är 9.

- (b) För ett system med konstant volym som är i kontakt med en värmereservoar gäller att Helmholtz fria (F) energi minskar. Vid jämvikt har F ett minimum. För ett system med konstant tryck som är i kontakt med en värmereservoar gäller att Gibbs fria energi (G) minskar. Vid jämvikt har G ett minimum.
- (c) Blandningsentropin är den entropi som skapas när olika system blandas. Den upptår eftersom antalet möjliga mikrotillstånd ökar.
- (d) Det är endast ett fåtal av elektronerna som bidrar till värmekapaciteten eftersom $T \ll T_F$. Endast elektronerna vid Fermivånen exciteras.

2. Ett hus kan värmas antingen med direktverkande el eller med en ideal värmepump. Hur stor energibesparing ger värmepumpen jämfört med den direktverkande elen (i procent) om den utomhusluft som värmepumpen använder håller temperaturen $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ och om man önskar inomhustemperaturen $20\text{ }^{\circ}\text{C}$? (4p)

Lösning:

Vid direktverkande el gäller att (se figur nedan):

$$W^{el} = Q_H$$

Med en värmepump:

$$Q_H = Q_C + W^{vp}$$

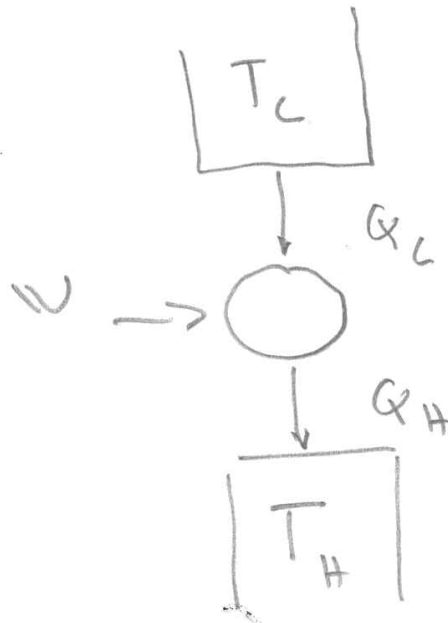
Idealt gäller:

$$\frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_C}{T_C}$$

$$W^{vp} = Q_H - Q_C = Q_H \left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right)$$

Energibesparingen ges av:

$$\frac{W^{el} - W^{vp}}{W^{el}} = \frac{T_C}{T_H} = \frac{263}{293} = 0.898$$



3. En behållare innehåller luft, som från början har samma temperatur som omgivningen. Med hjälp av en rörlig kolv komprimeras luften till halva volymen. Processen sker så långsamt att den kan betraktas som isotermisk. Det arbete som uträttas på gasen vid kompressionen är W_1 . Därefter låter man gasen expandera tillbaka till den ursprungliga volymen. Expansionen sker så snabbt att den kan betraktas som adiabatisk. Processen är dock fortfarande kvasistatiskt. Det arbete som gasen uträttar på kolven är W_2 . (4p)

- (a) Rita upp de tvåprocesserna i ett PV-diagram.
 (b) Beräkna kvoten W_2/W_1 . Luft kan behandlas som en ideal gas med konstant värmekapacitet bestående av diatomiska molekyler.

Lösning:

Arbetet ges av:

$$W = - \int P dV$$

Beteckna den ursprungliga volymen V_0 och det ursprungliga trycket P_0 . Ideala gaslagen:

$$P = \frac{Nk_B T}{V}$$

Vid isoterm är T konstant:

$$P_0 V_0 = Nk_B T$$

Trycket under den isoterma processen är således:

$$P = \frac{P_0 V_0}{V}$$

Arbetet ges av:

$$W_1 = - \int_{V_0}^{V_0/2} \frac{P_0 V_0}{V} dV = P_0 V_0 \ln 2$$

Vid den adiabatiska processen gäller:

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

Således gäller:

$$PV^\gamma = 2P_0(V_0/2)^\gamma$$

Vilket ger:

$$P = P_0 2^{1-\gamma} \frac{V_0^\gamma}{V^\gamma}$$

$$W_2 = - \int_{V_0/2}^{V_0} P_0 2^{1-\gamma} \frac{V_0^\gamma}{V^\gamma} dV = \frac{P_0 V_0}{\gamma - 1} (1 - 2^{1-\gamma})$$

Vi antar tvåatomisk gas:

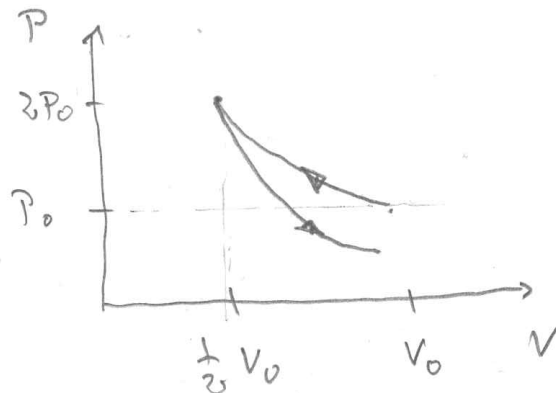
$$\gamma = \frac{f+2}{f} = \frac{7}{5} = 1.4$$

Vilket ger.

$$W_2 = -0.605 P_0 V_0$$

Kvoten mellan absolutbeloppen är:

$$\frac{W_2}{W_1} = 0.87$$



4. En vattenmolekyl kan vibrera på olika sätt. Vibrationsmoden med lägst frekvens är den där väteatomerna rör sig mot och från varandra medan O-H avstånden är konstanta. Denna frekvens är 4.78×10^{13} Hz. (4p)
- Bestäm sannolikheten för att en vattenmolekyl är termiskt exciterad till första vibrationsnivån vid rumstemperatur (20°C).
 - Bestäm sannolikheten för att en vattenmolekyl är termiskt exciterad till första vibrationsnivån i en ångturbin (450°C).

Lösning:

Vi antar harmoniska vibrationer. Energinivåerna ges då av:

$$\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})h\nu$$

n är kvanttal som tar värdena 0, 1, 2, ... Första exciterade tillståndet har $n = 1$.

Tillståndssumman ges av:

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

Sannolikhet för tillstånd n ges av:

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta\varepsilon_n} = (1 - e^{-\beta h\nu}) e^{-n\beta h\nu}$$

Vid 293 K är $\beta h\nu = 7.83$ och $P_1 = 0.0004$.

Vid 723 K är $\beta h\nu = 3.17$ och $P_1 = 0.0401$.

5. En helt svart plan yta H med temperaturen T_H är parallell med en annan helt svart plan yta L med temperaturen T_L . Effektflödet (per areaenhet) i vakuum mellan dessa två ytor är enligt Stefan-Boltzmanns lag: (4p)

$$J = \sigma(T_H^4 - T_L^4) \quad (1)$$

- (a) Antag att en plan skiva A som inte är helt svart placeras mellan ytorna H och L . Skivan A är ogenomskinlig men reflekterar andelen r av infallande strålning (oberoende av våglängd). Detta gäller för båda sidorna av skivan A. Beräkna nu effektflödet från H till L när ett stationärt flödestillstånd har etablerats. Hur förhåller sig detta till det ursprungliga effektflödet J ?
- (b) Ersätt skivan A med två skivor B och C som båda är helt svarta. Bestäm effektflödet när ett stationärt tillstånd har etablerats. Hur förhåller sig detta till det ursprungliga effektflödet J ?

Lösning:

Utan skivan A har vi:

$$J = \sigma(T_H^4 - T_L^4) = P_H - P_L$$

När skivan placeras mellan ytorna H och L gäller att effektflödet (J_{ny}) är:

$$J_{ny} = P_H - rP_H - P_A = rP_L + P_A - P_L$$

För att relatera till J skriver vi detta:

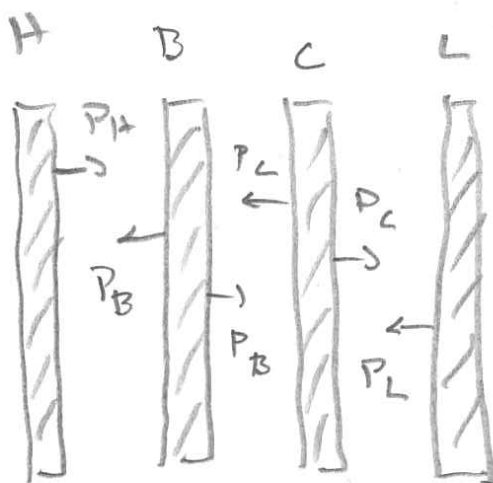
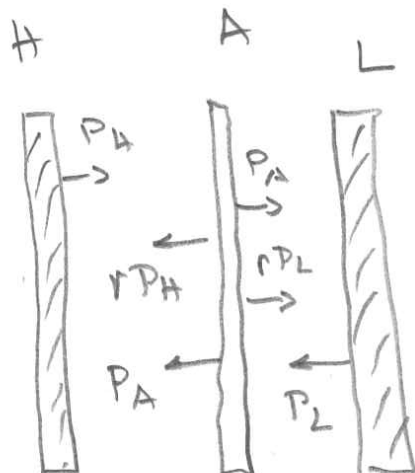
$$J_{ny} = \frac{1}{2}[(1-r)P_H - P_A + P_A - (1-r)P_L] = \frac{1-r}{2}(P_H - P_L) = \frac{1-r}{2}J$$

Vi sätter två svarta skivor mellan H och L. Effektflödet ges av:

$$J_{ny} = P_H - P_B = P_B - P_C = P_C - P_L$$

Omskrivning (för att relatera till J) ger:

$$J_{ny} = \frac{1}{3}[P_H - P_B + P_B - P_C + P_C - P_L] = \frac{1}{3}(P_H - P_L) = \frac{1}{3}J$$



6. Grafit och diamant är två olika former kol. (5p)

- Med utgångspunkt från den bifogade tabellen, vilken form av kol är den stabila formen vid rumstemperatur och atmosfärstryck och varför?
- Bestäm Gibbs energi som funktion av tryck för grafit respektive diamant vid 25 °C. Antag att specifika volymen är konstant, det vill säga försumma kompressibiliteten av grafit och diamant.
- Vid vilket tryck sker omvandling mellan de två faserna?

Lösning:

Den stabila formen ges av fasen med lägst Gibbs energi. Gibbs energi för grafit är lägre än den för diamant varför grafit är den stabila formen vid standard tryck och temperatur.

Den termodynamiska identiten med konstant antal partiklar och temperatur är:

$$dG = VdP$$

Vi har alltså

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

$$G = \int_{P_0}^P VdP$$

Gibbs energi som funktion av trycket är:

$$G = G_0 + V(P - P_0)$$

Där G_0 är Gibbs energi vid standard tryck och temperatur (atmosfärstryck och 25 °C).

Vid trycket där grafit omvandlas till diamant är Gibbs energi för de två formerna lika

$$G_0(g) + V(g)(P - P_0) = G_0(d) + V(d)(P - P_0)$$

$$P = P_0 + \frac{G_g - G_d}{V_d - V_g} \approx 1.5 \cdot 10^9 \text{ Pa} = 15 \text{ kbar}$$

Thermodynamic Properties of Selected Substances

All of the values in this table are for one mole of material at 298 K and 1 bar. Following the chemical formula is the form of the substance, either solid (s), liquid (l), gas (g), or aqueous solution (aq). When there is more than one common solid form, the mineral name or crystal structure is indicated. Data for aqueous solutions are at a standard concentration of 1 mole per kilogram water. The enthalpy and Gibbs free energy of formation, $\Delta_f H$ and $\Delta_f G$, represent the changes in H and G upon forming one mole of the material starting with elements in their most stable pure states (e.g., C (graphite), O_2 (g), etc.). To obtain the value of ΔH or ΔG for another reaction, subtract Δ_f of the reactants from Δ_f of the products. For ions in solution there is an ambiguity in dividing thermodynamic quantities between the positive and negative ions; by convention, H^+ is assigned the value zero and all others are chosen to be consistent with this value. Data from Atkins (1998), Lide (1994), and Anderson (1996). Please note that, while these data are sufficiently accurate and consistent for the examples and problems in this textbook, not all of the digits shown are necessarily significant; for research purposes you should always consult original literature to determine experimental uncertainties.

Substance (form)	$\Delta_f H$ (kJ)	$\Delta_f G$ (kJ)	S (J/K)	C_P (J/K)	V (cm ³)
Al (s)	0	0	28.33	24.35	9.99
Al ₂ SiO ₅ (kyanite)	-2594.29	-2443.88	83.81	121.71	44.09
Al ₂ SiO ₅ (andalusite)	-2590.27	-2442.66	93.22	122.72	51.53
Al ₂ SiO ₅ (sillimanite)	-2587.76	-2440.99	96.11	124.52	49.90
Ar (g)	0	0	154.84	20.79	
C (graphite)	0	0	5.74	8.53	5.30
C (diamond)	1.895	2.900	2.38	6.11	3.42
CH ₄ (g)	-74.81	-50.72	186.26	35.31	
C ₂ H ₆ (g)	-84.68	-32.82	229.60	52.63	
C ₃ H ₈ (g)	-103.85	-23.49	269.91	73.5	
C ₂ H ₅ OH (l)	-277.69	-174.78	160.7	111.46	58.4
C ₆ H ₁₂ O ₆ (glucose)	-1273	-910	212	115	
CO (g)	-110.53	-137.17	197.67	29.14	
CO ₂ (g)	-393.51	-394.36	213.74	37.11	
H ₂ CO ₃ (aq)	-699.65	-623.08	187.4		
HCO ₃ ⁻ (aq)	-691.99	-586.77	91.2		
Ca ²⁺ (aq)	-542.83	-553.58	-53.1		
CaCO ₃ (calcite)	-1206.9	-1128.8	92.9	81.88	36.93
CaCO ₃ (aragonite)	-1207.1	-1127.8	88.7	81.25	34.15
CaCl ₂ (s)	-795.8	-748.1	104.6	72.59	51.6