

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

Datum: 20 augusti 2025

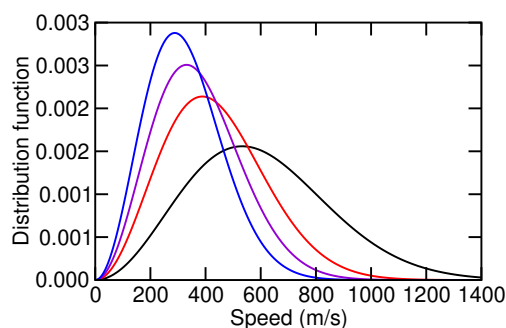
Examinator: Henrik Grönbeck (070-2862459)

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. Figuren nedan visar sannolikhetsfördelningen av gasmolekyler hos fyra olika gaser (butan, syrgas, koldioxid och ammoniak) vid en viss temperatur.
 - (a) Vilken kurva hör till vilken gas? Motivera svaret. (1p)
 - (b) För vilken temperatur är sannolikhetsfördelningarna uppritade? (2p)



Lösning:

Molekylerna är Maxwell-Boltzmann fördelade:

$$D(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{1}{2}mv^2/k_B T}$$

Den mest sannolika hastigheten (v_p) ges av:

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

Distributionens maximum ger information om molekylens massa (m).

$m(\text{NH}_3) = 17 \rightarrow$ svart kurva

$m(\text{O}_3) = 32 \rightarrow$ röd kurva

$m(\text{CO}_2) = 42 \rightarrow$ lila kurva

$m(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 58 \rightarrow$ blå kurva

Avläsning av toppen för distributionen för NH_3 ger omkring 290 m/s. Insättning i uttrycket för distributionens maximum ger 290 K.

2. Betrakta vatten i dess tre faser fast fas, vätske fas och gas fas.

- (a) Beskriv konceptuellt hur fasdiagram konstrueras från en tillståndsekvation. (2p)
- (b) Rita ett schematiskt P-T fasdiagram för vatten där du markerar trippelpunkten och den kritiska punkten. (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 kritiska punkten. (2p)

Lösning:

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. En tillståndsekvation är relationen mellan tillståndsvariabler. Ett exempel som kan användas för att skapa ett fasdiagram är van der Waals ekvationen. Man kan utgå från den termodynamiska identiteten:

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

Vid fix temperatur och antal partiklar erhålles:

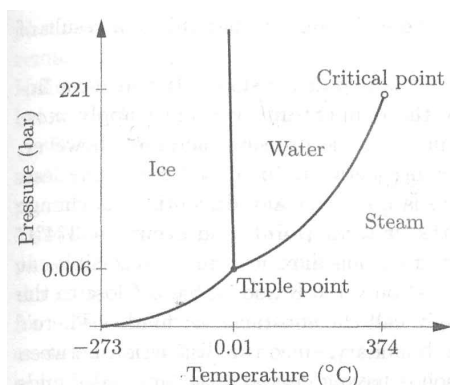
$$dG = VdP$$

Dela båda sidor med dV :

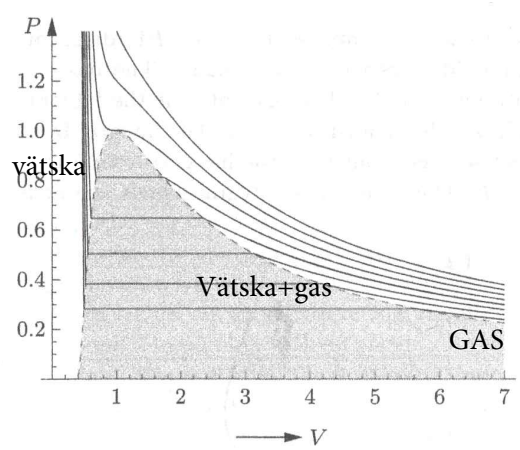
$$\left(\frac{dG}{dV}\right)_{N,T} = V\left(\frac{dP}{dV}\right)_{N,T}$$

Med en tillståndsekvation kan högerledet beräknas och ge ett uttryck som är en funktion av V . Genom integration erhålles sedan ett uttryck för G som funktion av V , T och N .

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 vätska ändras trycket mycket om volymen ändras. I området med med både vätska och gas ändras inte trycket då volymen ändras.



3. Två gasbehållare, som vardera har volymen 10 m^3 , är förenade genom en gasledning med en kran. Initialt är kranen stängd och behållarna innehåller olika mängder heliumgas med temperatur 20°C . I den ena behållaren är trycket 100 kPa och i den andra är trycket 500 kPa . När kranen öppnas sker en överströmning av gas så att trycket utjämnas. Behållarnas väggar är värmeisolerade. Beskriv med ord vad entropi är och beräkna ändringen i systemets entropi vid tryckutjämningen. (4p)

Lösning:

Vi använder Sackur-Tetrodes ekvation:

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

Med $U = \frac{3}{2} N k_B T$:

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

Med ideala gaslagen ($pV = N k_B T$) skriver vi för initiala entropin:

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

Finala entropin är:

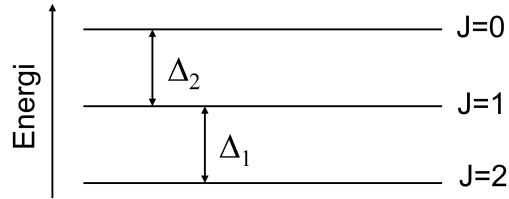
$$S^f = k_B 6N \left\{ \ln \left(\frac{2V}{6N} + \frac{3}{2} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) \right) + \frac{5}{2} \right\}$$

Utan värmeutbyte med omgivningen och utan arbete sker ingen ändring i temperatur för en ideal gas.

$$\Delta S = S^f - S^i = N k_B (5 \ln 5 - 6 \ln 3) = \frac{PV}{T} (5 \ln 5 - 6 \ln 3) = 5 \cdot 10^3 \text{ J/K}$$

Där $P=100 \text{ kPa}$, $V=10 \text{ m}^3$ och $T=20^\circ\text{C}$.

4. Syreatomens elektroniska grundtillstånd består av tre tätt liggande energinivåer som bestäms av kvanttalet J . Energinivåerna ligger i den ordning som figuren visar och energiskillnaderna är $\Delta_1 = 0.0196$ eV och $\Delta_2 = 0.0085$ eV. Degenerationgraden för varje tillstånd beror av J och ges av $2J + 1$. Bestäm den procentuella fördelningen av syreatomer på de tre nivåerna hos en gas med syreatomer vid 20 °C. (4p)



Lösning:

Tillståndssumman ges av:

$$Z = \sum_{J=0}^2 g_J e^{-E_J/k_B T}$$

Med degenerationsgraden

$$g_J = 2J + 1$$

blir tillståndssumman:

$$Z = e^{-(\Delta_1 + \Delta_2)/k_B T} + 3e^{-(\Delta_1)/k_B T} + 5$$

Andelen syreatomer i tillstånd J ges av:

$$P_J = \frac{g_J e^{-E_J/k_B T}}{Z}$$

med $T = 293$ K erhålles P_J 4.9 , 20.6 och 74.5 procent för $J = 0, 1$ och 2.

5. För att klara energiförsörjningen i en rymdstation vill man konstruera en soldriven generator som producerar en bestämd elektrisk effekt W . Antag att generatoren kan behandlas som en ideal värmemotor. Motorn tar in värme från en värmekälla med temperatur T_1 och avger spillvärme till en kylare som har temperaturen T_2 . Kylaren utgörs av en kropp med arean A som utstrålar värme enligt Stefan-Boltzmanns lag. Man vill göra konstruktionen sådan att arean A blir så liten som möjligt vid de givna värdena av T_1 och W . Bestäm kylarens temperatur T_2 givet dessa förutsättningar. (4p)

Lösning:

Vi antar en Carnotprocess:

$$W = Q_1 - Q_2 = Q_2 \left(\frac{T_1}{T_2} - 1 \right)$$

Kylningen sker enligt Stefan-Boltzmanns lag:

$$Q_2 = A\sigma T_2^4$$

För arean erhålles:

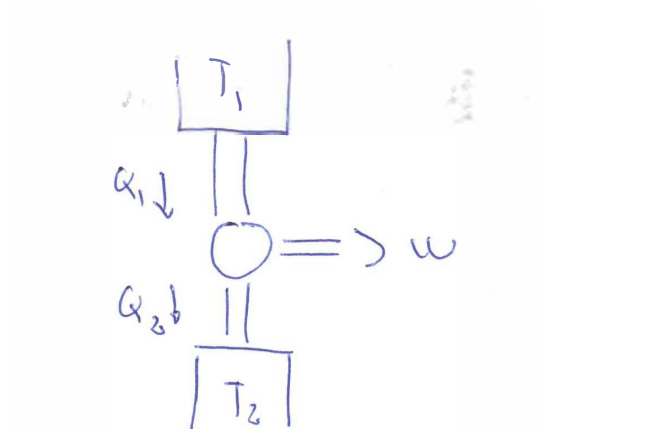
$$A = \frac{W}{\sigma} \frac{1}{T_1 T_2^3 - T_2^4}$$

Minimering av A med avseende på T_2 givet W och T_1 ger:

$$\frac{dA}{dT_2} = \frac{W}{\sigma} \frac{-1}{(T_1 T_2^3 - T_2^4)^2} \cdot (3T_1 T_2^2 - 4T_2^3) = 0$$

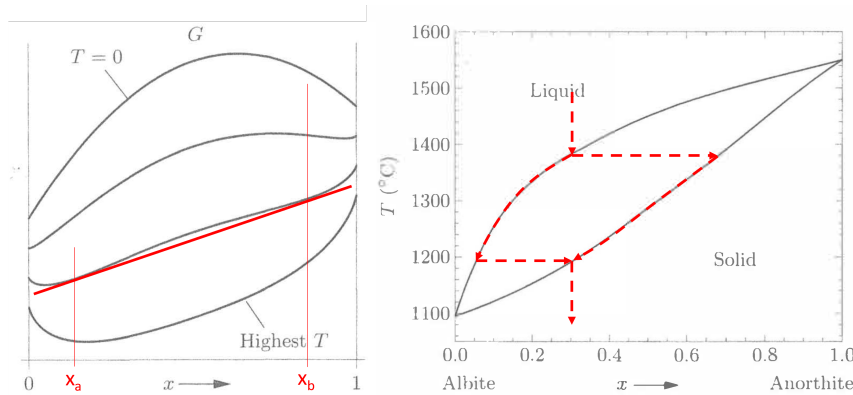
Detta ger:

$$T_2 = \frac{3}{4}T_1$$



6. Figuren nedan till vänster visar Gibbs fria energi för en ickeideal blandning 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 för att exemplifiera och förklara begreppet blandbarhetsgap. (1p)
- (c) Figuren till höger visar fasdiagrammet för fältspat som består av albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) och anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. $x = 0$ 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 energi 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:

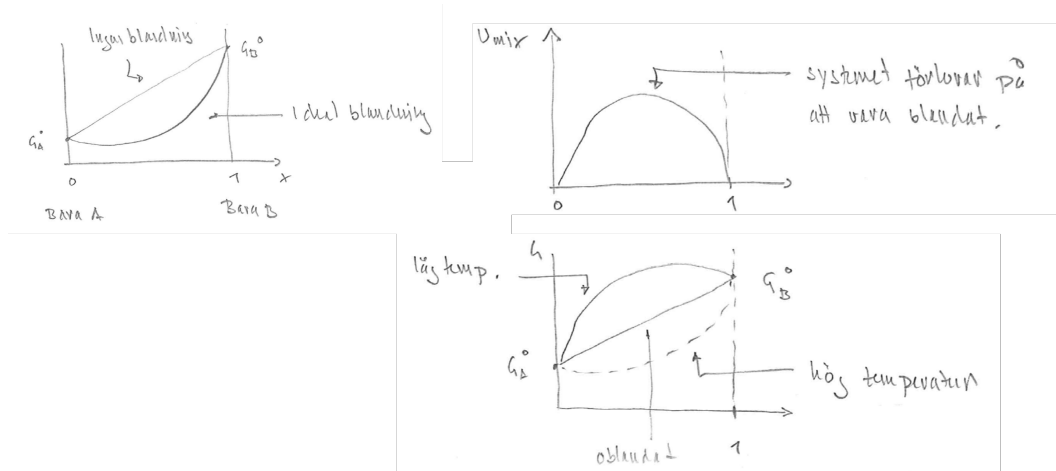
$$G = (1 - x)G_A^0 + xG_B^0$$

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 blandning. 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 blandningsentropin 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 kyla en komposition med $x=0.3$ från $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ till $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Fältspat har ett gap i fasdiagrammet för vissa kompositioner där vätska och gas inte kan blandas. Vid $1380\text{ }^{\circ}\text{C}$ når vätskan gapet. Systemet kommer då att kristallisera i en komposition som har $x=0.68$. Denna komposition är rik i anorthite. 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 $1195\text{ }^{\circ}\text{C}$ har den fasta fasen $x=0.3$ så vid denna temperaturen kristalliserar slutligen hela systemet.