

Chalmers Tekniska Högskola
Institutionen för Teknisk Fysik
Mats Granath

Tentamen i Termodynamik och Statistisk fysik för F3(FTF140)

Tid och plats: Onsdag 22/10 2008, kl. 08.30-12.30 i V-huset.

Examinator: Mats Granath, 7723175, 0708938077, mats.granath@physics.gu.se

Hjälpmedel: BETA, Physics Handbook, Termodynamiska tabeller (utdelade), ett A4 blad (2 sidor) med egna anteckningar, Chalmersgodkänd räknare.

Bedömning: Varje uppgift ger maximalt 10 poäng. Poäng från dugga och inlämningsuppgift kan ge maximalt 8 extra poäng. För godkänt krävs 30 poäng.

Lösningar: Finns på kurshemsidan efter tentans slut.

Rättningsgranskning: Fredag 7/11 kl 11.45-13.00, hos examinatoren, rum O7109B.

Uppgift 1

Svaren till dessa behöver inte motiveras. 2.5 poäng per uppgift.

A) En gas komprimeras adiabatiskt men *inte* kvasistatiskt. Då gäller för ändringen av gasens entropi:

- a) $\Delta S = 0$
- b) $\Delta S > 0$
- c) $\Delta S < 0$

B) För ett system vid konstant tryck och temperatur gäller att följande storhet minimeras i jämvikt:

- a) $F = E - TS$
- b) $S = -k \sum_r P_r \ln P_r$
- c) $G = E + PV - TS$
- d) $H = E + PV$

C) En klassisk idealgas tillförs värme vid konstant volym. Vad gäller för förändringen av gasens entalpi, $H = E + PV$?

- a) $dH = C_p dT$
- b) $dH = C_v dT$
- c) $dH = \delta Q$
- d) $dH = (3/2)RdT$

D) För en ideal kvantgas ges väntevärdet av antal partiklar i tillstånd r med energi ϵ_r av $\bar{n}_r = 1/(e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} \pm 1)$. Vad måste gälla om gasen ska kunna beskrivas som en *klassisk* idealgas.

- a) $\mu < 0$ och $|\mu| \gg k_B T$
- b) $\mu < 0$ och $|\mu| \ll k_B T$
- c) $\mu > 0$ och $\mu \gg k_B T$
- d) $\mu > 0$ och $\mu \ll k_B T$

Uppgift 2

Vibrationerna runt jämviktsavståndet hos en diatomär molekyl kan beskrivas som en harmonisk oscillator i en dimension, med energinivåer $\epsilon_r = \hbar\omega(\frac{1}{2} + r)$ där kvanttalen r är heltal $r \geq 0$ och ω är konstant.

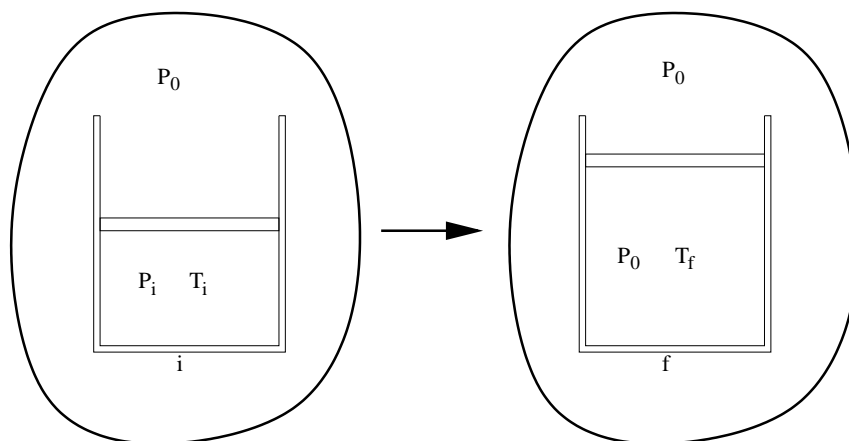
a) Härled ett uttryck för väntevärdet av vibrationsenergin $\bar{\epsilon}$ då molekylen befinner sig i en gas vid temperatur T . (5p)

Klassiskt kan energin för en harmonisk oscillator skrivas $\epsilon_{kl.} = \frac{1}{2}m^*(\dot{x}^2 + \omega^2x^2)$ där x är avvikelserna från minimum av den harmoniska potentialen och m^* är molekylen reducerade massa.

b) För den klassiska oscillatoren gäller ekvipartitionsprincipen (likafördelningslagen). Skriv ner väntevärdet av energin $\bar{\epsilon}_{kl.}$ vid temperatur T . (2p)

c) Den klassiska gränsen av ett kvantmekaniska systemet karakteriseras av att energinivåerna ligger tätt i förhållande till temperaturen. Visa att lösningen för energin i a) reduceras till lösningen för energin i b) i den klassiska gränsen. (3p)

Uppgift 3



En mol av en klassisk idealgas med värmekapacitet $C_v = (3/2)R$ är i jämvikt i en cylinder vid ett tryck $P_i = 0.2MPa$ och temperatur $T_i = 27^\circ C$ ($300K$). Gasen tillåts expandera mot ett yttre tryck $P_0 = 0.1MPa$ tills mekanisk jämvikt uppnås vid tryck $P_f = P_0$. Cylindern är isolerad så att expansionen kan anses vara adiabatisk.

a) Beräkna gasens ursprungsvolym V_i . (2p)

b) Beräkna gasens slutvolym V_f och sluttemperatur T_f . (5p)

c) Beräkna ändringen i gasens entropi $\Delta S = S_f - S_i$. (3p)

Uppgift 4

Havsvatten har en ungefärlig concentration av salt $k = 0.02$, dvs för ett visst antal N vattenmolekyler finns (för små k) $N_s = kN$ saltjoner. Saltlösningen ökar vattnets entropi vilket minskar gibbs fria energi, vilket i sin tur höjer kokpunktens temperatur vid givet tryck. Uppgiften är att beräkna höjningen av kokpunkten ΔT för saltvatten i jämförelse med färskvatten.

Vi definierar "mixningsentropin" $S^{mix} = k_B n \ln(V/n)$ för n partiklar i volym V , vilket är den del av entropin som är relevant för detta problemet. Ändringen i gibbs fria energi per vattenmolekyl mellan salt och färskvatten ges av $\Delta g = -T(\Delta S_f^{mix} - \Delta S_s^{mix})$, där f står för färskvatten och s för saltvatten och ΔS^{mix} ger mixningsentropiförändringen när en vattenmolekyl tas bort.

a) Beräkna skillnaden i mixningsentropi ΔS_f^{mix} mellan system med volym V och N vattenmolekyler och system med volym $V - \delta V$ och $N - 1$ vattenmolekyler där $\delta V = V/N$. (2p)

b) Beräkna skillnaden i mixningsentropi ΔS_s^{mix} mellan system med volym V , N vattenmolekyler och N_s saltmolekyler och system med volym $V - \delta V$, $N - 1$ vattenmolekyler och N_s saltmolekyler. ($\delta V = V/N$) Förenkla uttrycket genom att använda $k = N_s/N \ll 1$. (3p)

c) Vid konstant tryck gäller $dg = -sdT$ så att för en liten temperaturförändring kan vi anta $\Delta g = -s(T_0, P_0)\Delta T$. Beräkna entropin per vattenmolekyl i mättad vattenånga vid atmosfärstryck $P_0 = 0.1MPa$ med hjälp av relevanta tabellerade värden. (2p)

d) Hur mycket höjs temperaturen i kokpunkten vid atmosfärstryck? (3p)

Uppgift 5

Figuren är en skiss av ett T-s diagram av en ideal Rankinecykel för ett kraftvärmeverk. Arbetsmediet är vatten i stationärt flöde. Processen har följande steg:

1-2 arbete tillförs isentropiskt via en pump som komprimerar vätska från lågt tryck $P_1 = 7.5kPa$ till högt tryck $P_2 = 5MPa$.

2-3 värme tillförs vid konstant tryck ($P_3 = P_2$) i en ånggenerator.

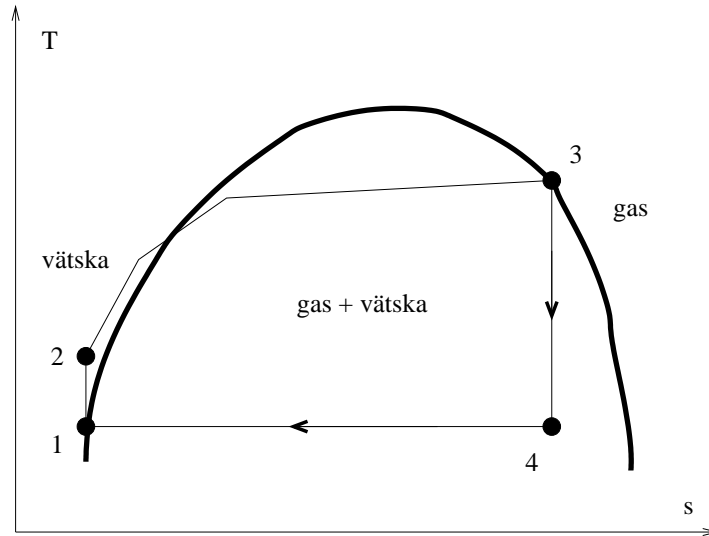
3-4 arbete tas ut isentropiskt med hjälp av en ångturbin.

4-1 spillvärme tas ut vid konstant tryck ($P_4 = P_1$) i en kondensor.

a) Baserat på placeringen av punkterna i diagrammet, beskriv i vilken fas vattnet är i punkterna 1, 2, 3 och 4. (Tex mättad gas, komprimerad vätska, etc.) (2p)

Följ flödet från punkt 1 till 4 och beräkna eller skriv ner följande storheter:

b) Temperaturerna T_1, T_2, T_3, T_4 . (2p)



- c) Ångans kvalitet x i punkt 4. (Dvs. massandelen gas.) (3p)
- d) Verkningsgraden η för värmeverket. (3p)

Uppgift 6

Betrakta en paramagnetiskt isolator som har en magnetisk jon med spinn-1/2 per kemisk enhet av materialet. (Dvs. per mol av materialet finns N_A magnetiska joner.) Jonerna har magnetiskt dipolmoment med beloppet $\mu_B = 9.2710^{-24} J/T$.

Ett sätt att kyla ned ett sådant ämne till låga temperaturer är via så kallad adiabatisk demagnetisering som går till på följande sätt: (1) Materialet magnetiseras vid låg temperatur $T_i = 1K$ i ett starkt magnetfält $B_0 = 1T$ och termisk jämvikt under dessa förutsättningar uppnås. (2) Sedan isoleras materialet från omgivningen och magnetfältet stängs långsamt av. Denna process kan betraktas som adiabatisk och reversibel. På grund av en svag växelverkan mellan de paramagnetiska jonerna avmagnetiseras inte materialet helt när det yttre fältet stängs av utan ett litet effektivt fält $B_f = 10^{-2}B_0$ finns kvar. (3) Jämvikt uppnås för hela systemet vid en lägre temperatur T_f .

- a) Visa att värmekapaciteten och entropin för materialet helt domineras av de magnetiska spin-frihetsgraderna genom att beräkna bidragen till C_v och S vid $T = 1K$ och $B = 1T$ från de magnetiska frihetsgraderna och från gittervibrationer. För de senare kan Debye-modellen användas givet materialets Debyetemperatur $T_D = 50K$. (6p)
- b) Beräkna materialets sluttemperatur T_f efter steg (3). Förklara hur du använder resultatet från deluppgift a) (4p)

Uppgift 1

A) b

B) c

C) a

D) $\bar{n}_r \ll 1 \Rightarrow$ a

Uppgift 2

a) $Z = \sum_r e^{-\beta\hbar\omega(1/2+r)} = e^{-\beta\hbar\omega/2}/(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$, $\bar{\epsilon} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$

b) $\bar{\epsilon}_{kl} = 2\frac{1}{2}k_B T = k_B T$

c) Klassiska gränsen $\frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1$. Använd $\frac{1}{e^x-1} = \frac{1}{x} - \frac{1}{2} + \dots$ för $x \ll 1$ vilket ger $\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}_{kl}$.

Uppgift 3

a) $V_i = \frac{RT_i}{P_i} = 1.25 \cdot 10^{-2} m^3 = 12.5 \ell$

b) Adiabatisk, dvs. $dQ = 0$ ger $dE = dW$. Arbete på systemet från omgivningen $dW = -P_0 dV$ och för idealgas gäller $dE = C_v dT$, vilket ger $C_v(T_f - T_i) = -P_0(V_f - V_i)$. Med $V_f = \frac{RT_f}{P_f} = \frac{RT_f}{P_0}$ kan vi lösa ut $T_f = T_i(C_v + R(P_0/P_i))/(C_v + R) = [C_v = (3/2)R] = (4/5)T_i = 250K$ ($T_f = -23^\circ C$) och $V_f = (8/5)V_i = 1.99 \cdot 10^{-2} m^3 = 19.9 \ell$

c) Beräkna ΔS genom att anta kvasistatisk process: $dW = -PdV$ och $dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dE-dW}{T} = C_v \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T} = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$. Integrerat ger det $\Delta S = C_v \ln(T_f/T_i) + R \ln(V_f/V_i) = R[(3/2) \ln(4/5) + \ln(8/5)] \approx 0.135R = 1.12 J/K$

Uppgift 4

a) $\Delta S_f^{mix}/k_B = (N-1) \ln \frac{V-\delta V}{N-1} - N \ln \frac{V}{N} = (N-1) \ln \frac{V(1-1/N)}{N(1-1/N)} - N \ln \frac{V}{N} = -\ln \frac{V}{N}$

b)

$$\begin{aligned} \Delta S_s^{mix}/k_B &= (N-1) \ln \frac{V-\delta V}{N-1} + N_s \ln \frac{V-\delta V}{N_s} - N \ln \frac{V}{N} - N_s \ln \frac{V}{N_s} \\ &= \Delta S_f^{mix}/k_B + N_s \ln \frac{V(1-1/N)}{N_s} - N_s \ln \frac{V}{N_s} = \Delta S_f^{mix}/k_B + N_s \ln(1-1/N) = \\ &= \Delta S_f^{mix}/k_B - k \end{aligned} \tag{1}$$

c) Ur termotabeller $\bar{s} = 7.35 \text{ kJ/kgK}$, $M = 18 \text{ kg/kmol}$ vilket ger $s = \bar{s}M/N_A = 2.2 \cdot 10^{-22} \text{ J/K} \approx 16k_B$

d) Lösningar från a) och b) ger $\Delta g_v = -kk_B T$ och c) $\Delta g_g = -16k_B \Delta T$, ger $\Delta T = kT/16 = 0.47K$.

Uppgift 5

a) 1: mättad vätska, 2: komprimerad vätska, 3: mättad gas, 4: gas och vätska.

Följ cykeln: håll reda på arbete eller värme i varje steg via $\Delta h = q + w$

I 1: mättad vätska vid $P_1 = 7.5 \text{ kPa}$ ger $T_1 = 40.29^\circ\text{C}$, $h_1 = 168.79 \text{ kJ/kg}$, $s_1 = 0.5764 \text{ kJ/kgK}$. I 1-2 är entropin bevarad. Komprimerad vätska vid $P_2 = 5 \text{ MPa}$ har entropi $s_2 = 0.5705 \text{ kJ/kgK} \approx s_1$ vid $T = 40^\circ\text{C}$. Alltså $T_2 \approx T_1 = 40^\circ\text{C}$. $h_2 = 171.97 \text{ kJ/kg}$, vilket ger $w_{pump} = h_2 - h_1 \approx 3 \text{ kJ/kg}$

I 3 har vi mättad ånga vid $P_3 = P_2 = 5 \text{ MPa}$ vilket ger $T_3 = 264^\circ\text{C}$ med $h_3 = 2794 \text{ kJ/kg}$ och $s_3 = 5.97 \text{ kJ/kgK}$. Tillförd värme $q_{in} = h_3 - h_2 = 2622 \text{ kJ/kg}$

I 4, mättat tillstånd vid $P_4 = P_1 = 7.5 \text{ kPa}$ vilket innebär $T_4 = T_1 \approx 40^\circ\text{C}$ och $h_{4,v} = 168.79 \text{ kJ/kg}$, $s_{4,v} = 0.5764 \text{ kJ/kgK}$, $h_{4,g} = 2574.8 \text{ kJ/kg}$, $s_{4,g} = 8.25 \text{ kJ/kgK}$. I 3-4 är entropin bevarad vilket ger kvaliteten ur: $xs_{4,g} + (1-x)s_{4,v} = s_3$, dvs $x = (s_3 - s_{4,v})/(s_{4,g} - s_{4,v}) = 0.703$. Arbetet ut ur turbinen blir $w_{ut} = -(h_4 - h_3) = -(xh_{4,g} + (1-x)h_{4,v} - h_3) \approx 934 \text{ kJ/kg}$

b) $T_1 \approx T_2 \approx 40^\circ\text{C}$, $T_3 = 264^\circ\text{C}$, $T_4 = T_1$

c) $x \approx 70\%$

d) $\eta = \frac{w_{ut} - w_{pump}}{q_{in}} = 0.36$

Uppgift 6

a) För Debyemodellen vid låga temperaturer ges värmekapaciteten (per mol) enligt $C_v = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 = [(T/T_D) = 1/50] \approx 1.9 \cdot 10^{-3} R$. Entropin får vi ur $S = \int_0^T \frac{C_v(T)dT}{T} = (1/3)C_v \approx 6.3 \cdot 10^{-4} R$.

Paramagnetiska frihetsgraderna beskrivs via $Z = Z_1^{N_A}$ med $Z_1 = e^{\beta\mu_B B} - e^{-\beta\mu_B B} = 2 \cosh(\beta\mu_B B)$ vilket ger energi $E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N_A \mu_B B \tanh(\beta\mu_B B)$ och följaktigen $C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = R \left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)^2 \cosh^{-2}(\mu_B B/k_B T) = [B = 1T, T = 1K] \approx 0.30R$. Entropin ges av

$$S = k_B \ln Z + E/T = R(\ln 2 + \ln \cosh(\mu_B B/k_B T) - (\mu_B B/k_B T) \tanh(\mu_B B/k_B T))$$

vilket vid $B = 1T, T = 1K$ ger $S \approx 0.51R$.

b) Processen 2) är isentropisk och eftersom vi enligt a) kan försumma entropin från gittervibrationer innebär det att entropin för spin-frihetsgraderna är konstant, vilket (från ekvationen för entropin ovan) ger $\frac{\mu_B B}{k_B T}$ konstant dvs $T_f = T_i(B_f/B_0) = 10^{-2}K$.

Eftersom värmekapaciteten också domineras av spinfrihetsgraderna kommer systemet uppnå jämvikt ungefär vid denna temperatur. (Endast lite relativ värme avges för att gittret ska uppnå jämvikt med spinfrihetsgraderna. Mer exakt sluttemperatur T' baserat på detta om vi antar konstanta värmekapaciteter: $-C_v^{gitter}(T' - T_0) = C_v^{spin}(T' - T_f)$ vilket ger $T' = (T_f C_v^{spin} + T_0 C_v^{gitter}) / (C_v^{spin} + C_v^{gitter}) \approx T_f + T_0 (C_v^{gitter} / C_v^{spin}) = T_f + 0.006 = 0.016K$)