

# Universitetet i Oslo

## Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

**Eksamen i:** FYS2160 – Termodynamikk og statistisk fysikk  
**Dato:** Tirsdag 9. desember 2003  
**Tid for eksamen:** 0900 - 1200  
**Oppgavesettet:** 3 sider  
**Tillatte hjelpemidler:** Elektronisk kalkulator, godkjent for videregående skole  
To A4-ark med egne notater (kan beskrives på begge sider)  
Rottmann: Matematisk formelsamling  
Øgrim og Lian: Fysiske størrelser og enheter

Kontrollér at oppgavesettet er komplett før du begynner å besvare spørsmålene

### Oppgave 1

Systemet vårt er  $N$  atomer som er bundet i et krystallgitter. Vi antar at atomene vibrerer uavhengig av hverandre om likevektsposisjoner i krystallen, og at hvert atom har en vibrasjonsenergi gitt ved

$$E_n = nE, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Videre kan hvert atom være i en av to interne tilstander med energier henholdsvis  $\epsilon_1=0$  og  $\epsilon_2=\epsilon$  ( $\epsilon>0$ ). Systemet er i likevekt med et reservoar med temperatur  $T$ .

- a) Vis at partisjonsfunksjonen for ett atom er gitt ved

$$Z_1 = Z_{\text{vib}} \cdot Z_{\text{int}} = \frac{1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\epsilon}{kT}}}$$

Hva blir partisjonsfunksjonen for hele systemet av  $N$  atomer?

Vi skal i resten av oppgaven anta at  $\epsilon \ll E$ , og at temperaturen er så lav at vibrasjonsbevegelsen er "frosset ut", dvs.  $Z_{\text{vib}}=1$ .

- b) Finn et uttrykk for antall atomer  $N_1$  som har energi  $\epsilon_1=0$ , og antallet  $N_2$  som har energi  $\epsilon_2=\epsilon$ . Test resultatet ditt for grensen  $T=0$ .
- c) Vis at midlere energi pr. partikkel er gitt ved

$$\bar{e} = \frac{e}{1 + e^{\frac{e}{kT}}}$$

Hvordan vil du angi systemets indre energi U ?

- d) Bestem systemets varmekapasitet  $C_V$ , og vis at grenseverdien for lave temperaturer ( $\epsilon/kT \gg 1$ ) er gitt ved

$$C_V = Nk \left( \frac{e}{kT} \right)^2 e^{-\frac{e}{kT}}$$

Kommenter også grenseverdien for  $C_V$  for  $T=0$ .

- e) Gjør rede for at Helmholtz fri energi for systemet er gitt ved

$$F = -NkT \ln Z_1$$

Bestem systemets entropi S (anta fortsatt  $Z_{\text{vib}}=1$ ). Undersøk grenseverdien for S når  $T \rightarrow 0$ . Vi lar også  $T \rightarrow \infty$ . Hva blir grensen for S da? Kommenter!

## Oppgave 2

Vi skal i denne oppgaven se på en gass som inneholder N partikler (molekyler). For gassen gjelder følgende såkalte TdS-ligning (skal ikke bevises):

$$TdS = C_V dT + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV, \quad (1)$$

der  $C_V$  er varmekapasiteten ved konstant volum. Ligningen ovenfor gjelder generelt, også for gasser som ikke er ideelle. Varmekapasiteten ved konstant trykk er definert ved

$C_P = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_P$ . I denne oppgaven betraktes  $C_V$  og  $C_P$  som konstante størrelser.

- a) Vis at for en ideell gass gjelder

$$C_P - C_V = Nk$$

- b) Gjør rede for at for en reversibel adiabatisk prosess gjelder  $dS=0$ . Bruk TdS-ligningen (1) ovenfor til å utlede adiabatligningen for en ideell gass:

$$TV^{g-1} = \text{konstant}, \quad g = \frac{C_P}{C_V}$$

- c) For en Van der Waal-gass gjelder tilstandsligningen

$$\left( P + \frac{aN^2}{V^2} \right) (V - Nb) = NkT$$

Gi en kort kommentar til konstantene a og b. Bruk igjen TdS-ligningen (1) til å finne en adiabatligning for Van der Waal-gassen (bruk T og V som variable). Kontroller resultatet for a=b=0.

- d) Finn ut fra TdS-ligningen (1) et uttrykk for den indre energien U for en Van der Waal-gass. Bruk T og V som variable (og en additiv konstant). Kommenter avhengigheten av V. Kontroller også dette resultatet for a=b=0.

### Oppgave 3

Vi har en gass bestående av N bosoner ( $N \gg 1$ ) med temperatur T og kjemisk potensial  $\mu$ .

- a) Skriv ned uttrykket for Bose-Einstein fordelingen  $\bar{n}_{BE}$ . Lag en enkel skisse som viser  $\bar{n}_{BE}$  som funksjon av energien  $\epsilon$ . Hva er betingelsen for at denne Bose-gassen skal oppføre seg som en klassisk gass?
- b) Vi antar at bosonene kan være i et sett av energinivåer som betegnes  $\epsilon_j$ ,  $j=1,2,3,\dots$ . Skriv ned en relasjon som i prinsippet kan brukes til å bestemme det kjemiske potensialet  $\mu$ . Ved en tilstrekkelig lav temperatur kan vi anta at alle bosonene er i det laveste nivået  $\epsilon_1$ . Vis ut fra dette at vi har

$$m = e_1 - \frac{kT}{N}$$

for lave temperaturer.

- c) Ved en bestemt temperatur  $T_g$  observerer vi at det er dobbelt så mange bosoner i laveste nivå  $\epsilon_1$  som i neste nivå  $\epsilon_2$ . Beregn  $\mu$  ved temperaturen  $T_g$ , uttrykt ved  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  og  $T_g$ . Diskuter svaret.

# Universitetet i Oslo

## Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

**Eksamen i:** FYS2160 – Termodynamikk og statistisk fysikk

Dato: 15. desember 2004

Tid for eksamen: 9.00-12.00

Oppgavesettet: 3 sider

Tillatte hjelpemidler: Elektronisk kalkulator, godkjent for videregående skole  
To A4-ark med egne notater (kan beskrives på begge sider)  
Rottmann: Matematisk formelsamling  
Øgrim og Lian: Fysiske størrelser og enheter

Kontrollér at oppgavesettet er komplett før du begynner å besvare spørsmålene

### Oppgave 1

- a) Gjør rede for at en reversibel adiabatisk prosess er isentropisk, dvs. entropien er konstant. Multiplisiteten for en monoatomisk ideell gass er gitt ved uttrykket

$$\Omega = f(N)V^N U^{3N/2} .$$

Gjør rede for at entropien for gassen kan skrives som

$$S = k \ln(KV^N T^{3N/2}) ,$$

der K er konstant for en gass med konstant antall atomer.

Vis adiabatligningen

$$VT^{3/2} = \text{konstant} .$$

- b) Helmholtz fri energi er generelt gitt ved  $F=U-TS$ . Vis de generelle relasjonene

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad \text{og} \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

for et system med konstant partikkeltall. Vis videre at vi har

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V .$$

- c) Benytt resultatet fra a) til å bestemme  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$  for en monoatomisk ideell gass.

Finn et uttrykk for trykket i gassen.

- d) En monoatomisk ideell gass gjennomgår en vilkårlig prosess fra en start-tilstand med volum  $V_i$  og temperatur  $T_i$ , til en slutt-tilstand med volum  $V_f$  og temperatur  $T_f$ . Vis at følgende relasjon gjelder:

$$V_f T_f^{3/2} = V_i T_i^{3/2} e^{\Delta S / Nk} ,$$

der  $\Delta S$  er entropiforandringen under prosessen.

## Oppgave 2

Energitettheten (energi pr. volum) for en fotongass er etter Stefan-Boltzmanns lov gitt ved

$$\frac{U}{V} = \frac{p^2}{15\hbar^3 c^3} (kT)^4 = a(kT)^4 , \quad \mathbf{h} = \frac{h}{2p} .$$

- a) Gjør rede for at vi for en fotongass har relasjonen (hint: termodynamiske identitet)

$$dS = \frac{dU}{T} \quad \text{ved konstant volum.}$$

Bruk denne relasjonen til å vise at entropien for fotongassen er gitt ved

$$S = \frac{4}{3} a V k (kT)^3 , \quad \text{når vi antar } S = 0 \text{ for } T = 0.$$

- b) Beregn Helmholtz fri energi  $F=U-TS$  for fotongassen. Vis at trykket i gassen er gitt ved

$$P = \frac{1}{3} a (kT)^4 .$$

- c) Vi lar fotongassen gjennomgå en reversibel isoterm ekspansjon fra volumet  $V_1$  til volumet  $V_2$  ved temperaturen  $T_h$ . Bestem varmemengden  $\Delta Q_h$  som da må tilføres.

## Oppgave 3

Et system av  $N$  fermioner har temperaturen  $T$  og kjemisk potensial  $\mu$ .

- a) Fermi-Dirac fordelingen er gitt ved

$$\bar{n}_{FD}(e) = \frac{1}{e^{(e-\mu)/kT} + 1} .$$

Tegn et diagram som viser denne fordelingen for to ulike temperaturer  $T_1$  og  $T_2$ , der  $T_1 < T_2$ . Hva menes med en degenerert fermi-gass?

- b) Vi antar at systemet har en tetthet av tilstander  $g(\epsilon)$  gitt ved (skal ikke vises)

$$g(\epsilon) = bV\sqrt{\epsilon},$$

der  $V$  er systemets volum, og  $b$  er en konstant. Forklar hva vi mener med fermienergien  $\epsilon_F$ , og bestem  $\epsilon_F$  uttrykt ved  $b$ ,  $V$  og  $N$ .

- c) Finn systemets totale energi  $U_0$  ved  $T=0$ , uttrykt ved  $N$  og  $\epsilon_F$ .
- d) For lave temperaturer ( $kT \ll \epsilon_F$ ) er den totale energien  $U$  gitt ved (skal ikke vises)

$$U = U_0 + \frac{p^2}{4} N \frac{(kT)^2}{\epsilon_F}.$$

Bestem systemets varmekapasitet  $C_V$ .

I et metall som kobber vil hvert atom bidra med ett fritt ledningselektron ( $\epsilon_F \approx 5\text{eV}$ ). Sammenlign  $C_V$  for  $N$  elektroner med varmekapasiteten som ekvipartisjonssteoremet gir for en "Einstein-solid" med  $N$  atomer.

- e) Finn entropien for systemet ved lave temperaturer ( $kT \ll \epsilon_F$ ).

## FYS2160 HJEMMEEKSAMEN HØSTEN 04

### Oppgave 1

En varmekraftmaskin opererer med en monoatomisk ideell gass ( $N$  atomer) som gjennomløper en reversibel syklisk prosess. Syklusen har fire deler:  $a \rightarrow b$  er en isobar ekspansjon,  $b \rightarrow c$  adiabatisk ekspansjon,  $c \rightarrow d$  isobar kompresjon,  $d \rightarrow a$  adiabatisk kompresjon.

- a) Tegn syklusen inn i et PV-diagram og et PS-diagram.  
 b) Gassen har en Gibbs fri energi gitt ved (skal ikke vises)

$$G = -NkT \ln \left( \frac{aT^{5/2}}{P} \right),$$

der  $a$  er en konstant. Vis at entropien er gitt ved

$$S = Nk \ln \left( \frac{aT^{5/2} e^{5/2}}{P} \right).$$

- c) Systemet opererer mellom to konstante trykk  $P_1$  og  $P_2$  ( $P_1 < P_2$ ), og to konstante entropier  $S_1$  og  $S_2$  ( $S_1 < S_2$ ). Beregn tilført varme  $\Delta Q_{\text{inn}}$ , og avgitt varme  $\Delta Q_{\text{ut}}$ , begge uttrykt ved  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $S_1$ , og  $S_2$  (hint:  $dQ = TdS$ ).
- d) Bestem maskinens effektivitet. (Svaret avhenger bare av  $P_1$  og  $P_2$ ).

## Oppgave 2 (NB! Denne oppgaven er ikke relevant for høsten 2005)

Vi skal i denne oppgaven benytte massevirkningsloven på formen (NB! Avviker litt fra læreboka)

$$\prod_i \left( \frac{P_i}{P_0} \right)^{n_i} = e^{\Delta G(T, P_0)/RT} = K(T) .$$

- Forklar størrelsene som inngår. Hvilke variable forutsettes holdt konstant? Hvilke andre forutsetninger gjelder?
- Vi skal anvende massevirkningsloven på reaksjonen



Ved  $T=298\text{K}$  og  $P_0=1\text{bar}$  har vi  $G(H_2)=G(Cl_2)=0$ ,  $G(HCl)=-95.3\text{kJmol}^{-1}$ . Beregn "likevektskonstanten"  $K(T)$ , og relasjonen mellom trykkene for de tre gassene som inngår. Kommenter resultatet!

- Vi vil nå studere nærmere hvordan størrelsen  $K(T)$  avhenger av temperaturen. Vis at vi har relasjonen

$$\frac{d}{dT} \ln K(T) = -\frac{\Delta H(T, P_0)}{RT^2} ,$$

der  $\Delta H(T, P_0)$  er forandringen i entalpi under reaksjonen. (Hint: bruk relasjonen

$$S = -\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N} .$$

- Vis til slutt at vi får

$$\ln K(T_2) - \ln K(T_1) = \frac{\Delta H_0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) ,$$

når vi antar at  $\Delta H(T, P_0)$  kan settes konstant lik  $\Delta H_0$ .

- Beregn likevektskonstanten  $K(T)$  ved  $T=500\text{K}$ , når  $\Delta H_0=-184.6\text{kJmol}^{-1}$ . Kommenter resultatet.

## Oppgave 3

En ideell gass som består av  $N$  identiske partikler har partisjonsfunksjonen

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{VZ_{\text{int}}}{v_Q} \right)^N .$$

- Vis at det kjemiske potensialet er gitt ved (ligning 6.93 i læreboka)

$$m = -kT \ln \left( \frac{VZ_{\text{int}}}{Nv_0} \right).$$

Vi antar nå at vi har to beholdere med konstante volum  $V_1$  og  $V_2$ . Beholderen med volum  $V_1$  er plassert i en høyde  $z$  over beholderen med volum  $V_2$ . (Vi ser bort fra utstrekningen av beholderne sammenlignet med  $z$ ). De to beholderne er forbundet med et tynt rør, som har et neglisjerbart volum. Beholderne inneholder en monoatomisk ideell gass ( $N$  atomer) med temperaturen  $T$ . Atomenes masse er  $m$ .

- b) Bestem  $Z_{\text{int}}$  og finn det kjemiske potensialet for gassen i volumet  $V_1$ , og tilsvarende for gassen i  $V_2$ . Vi antar at det er  $N_1$  atomer i  $V_1$  og  $N_2$  i  $V_2$ .  
 c) Vis at antall atomer  $N_1$  i  $V_1$  ved likevekt er gitt ved:

$$N_1 = N \frac{V_1}{V_1 + V_2 e^{mgz/kT}}.$$

Bestem også antall atomer  $N_2$  i volumet  $V_2$ . Kommenter grensetilfellene  $mgz/kT \gg 1$  og  $mgz/kT \ll 1$ .

- d) Finn den totale energien  $U$  for hele systemet.  
 e) Bestem systemets varmekapasitet (Husk:  $V_1$  og  $V_2$  er konstante).  
 f) Vis at varmekapasiteten har grenseverdien  $3/2Nk$  både for  $mgz/kT \gg 1$  og  $mgz/kT \ll 1$ . Kommenter!

## Løsning: Eksamen FYS2160 høsten 2003

### Oppgave 1

- a) Partisjonsfunksjonene:

$$Z_{\text{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nE}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{E}{kT}}}$$

$$Z_{\text{int}} = 1 + e^{-\frac{e}{kT}}$$

$$Z_1 = Z_{\text{vib}} \cdot Z_{\text{int}} = \frac{1 + e^{-\frac{e}{kT}}}{1 - e^{-\frac{E}{kT}}}, \quad Z = Z_1^N \text{ (hele systemet)}$$

- b) Antall atomer i tilstandene  $\epsilon_1$  og  $\epsilon_2$ :

$$N_1 = NP(\epsilon_1) = \frac{N}{Z_{\text{int}}} = \frac{N}{1 + e^{-\frac{e}{kT}}} \rightarrow N \text{ når } T \rightarrow 0$$



$$N_2 = N \frac{e^{-\frac{e}{kT}}}{1 + e^{-\frac{e}{kT}}} = \frac{N}{1 + e^{\frac{e}{kT}}} \rightarrow 0 \text{ når } T \rightarrow 0$$

c) Midlere energi pr. partikkel:

$$\bar{e} = e_1 P(e_1) + e_2 P(e_2) = e_2 P(e_2) = \frac{e}{1 + e^{\frac{e}{kT}}}$$

Systemets indre energi:

$$U = N\bar{e} = \frac{Ne}{1 + e^{\frac{e}{kT}}}$$

d) Systemets varmekapasitet  $C_V$ :

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{Ne^2 k}{(kT)^2} \frac{e^{-\frac{e}{kT}}}{(1 + e^{\frac{e}{kT}})^2}$$

Grenseverdien for lave temperaturer ( $\epsilon/kT \gg 1$ ):

$$C_V \approx Nk \left(\frac{e}{kT}\right)^2 e^{-\frac{e}{kT}} \rightarrow 0 \text{ når } T \rightarrow 0$$

Ved  $T=0$  er alle atomene i laveste tilstand  $\epsilon_1$ . Ved en liten temperaturøkning tilføres det ikke nok energi til å heve atomene til et høyere nivå. Dermed kan ikke atomene øke sin indre energi, og vi får  $C_V=0$ .

e) Helmholtz fri energi for systemet er gitt ved:

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln Z_1 = -NkT \ln Z_{\text{int}}$$

Entropien bestemmes av:

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk \ln Z_{\text{int}} + NkT \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{\text{int}}$$

$$= Nk \left[ \ln(1 + e^{-\frac{e}{kT}}) + \frac{e}{kT} \frac{1}{1 + e^{\frac{e}{kT}}} \right]$$

Ser at  $S \rightarrow 0$  når  $T \rightarrow 0$ , som stemmer med 3. hovedsetning. Videre ser vi at  $S \rightarrow Nk \ln 2$  for  $T \rightarrow \infty$ . For høye temperaturer er begge nivåene  $\epsilon_1$  og  $\epsilon_2$  like sannsynlige, dvs. multiplisitet  $\Omega=2$  for hvert atom, og entropien for hele systemet blir  $S=Nk \ln 2$ .

## Oppgave 2

a)  $C_p - C_V = Nk$ , teori fra læreboka.

- b) Reversibel prosess:  $dQ=TdS$ . Adiabat:  $dQ=0$ , som dermed gir  $dS=0$ . TdS-ligningen med  $dS=0$  gir for ideell gass:

$$C_v \frac{dT}{T} + Nk \frac{dV}{V} = 0$$

som integrert gir

$$TV^{\frac{Nk}{C_v}} = TV^{\gamma-1} = \text{konstant}$$

- c) For Van der Waal-gass får vi

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{Nk}{V - Nb}$$

og TdS-ligningen gir for  $dS=0$ :

$$\frac{dT}{T} = -\frac{Nk}{C_v} \frac{dV}{V - Nb}$$

som integrert gir følgende adiabat-ligning for Van der Waal gass:

$$T(V - Nb)^{\frac{Nk}{C_v}} = \text{konstant}, \quad b = 0 \text{ gir ligningen for ideell gass.}$$

- d) Den indre energien for en Van der Waal gass bestemmes av den termodynamiske identiteten  $dU=TdS-PdV$ , som sammen med TdS-ligningen gir:

$$dU = C_v dT + \frac{NkT}{V - Nb} dV - PdV = C_v dT + \frac{aN^2}{V^2} dV$$

når trykket P finnes fra Van der Waal-ligningen. Når ligningen ovenfor integreres finnes:

$$U(T, V) = C_v T - \frac{aN^2}{V} + \text{konstant}$$

Det negative bidraget til energien som avhenger av  $a$  og  $V$ , skyldes tiltrekningen mellom partiklene, som er inkludert i Van der Waal-ligningen.

Ideell gass:  $a=0$  gir  $U(T)=C_v T + \text{konstant}$ .

### Oppgave 3

- a) Teori fra læreboka.
- b) Det kjemiske potensialet er i prinsippet bestemt av partikkeltallet i gassen:

$$N = \sum_j \frac{1}{e^{(e_j - m)/kT} - 1}$$

Hvis alle N bosonene er samlet i det laveste nivået  $\epsilon_1$  ved en tilstrekkelig lav temperatur må vi ha

$$e^{(e_1 - m)/kT} \approx 1, \text{ eller } e^{(e_1 - m)/kT} \approx 1 + (e_1 - m)/kT$$

Dette gir da resultatet

$$m = e_1 - \frac{kT}{N}$$

c) Betingelsen er 
$$\frac{1}{e^{(e_1 - m)/kT_g} - 1} = \frac{2}{e^{(e_2 - m)/kT_g} - 1}$$

Det kjemiske potensialet  $\mu$  ved temperaturen  $T_g$  bestemmes av denne ligningen, og resultatet blir:

$$m = kT_g \ln \left[ 2e^{e_1/kT_g} - e^{e_2/kT_g} \right]$$

med betingelsen  $2e^{e_1/kT_g} > e^{e_2/kT_g}$ , eller  $e_2 - e_1 < kT_g \ln 2$ .

## FYS2160. Løsning eksamen høsten 2004

### Oppgave1

- a) Reversibel prosess:  $TdS=dQ$ , adiabatisk:  $dQ=0$ , dvs.  $dS=0$ .  
 Entropien:  $S = k \ln \Omega$ ,  $U = 3/2NkT$ , og  $S = k \ln(KV^N T^{3N/2})$ .  
 Konstant S medfører  $\ln(VT^{3/2})^N = \text{konstant}$ , og  $VT^{3/2} = \text{konstant}$ .

- b)  $F=U-TS$  gir  $dF=dU-TdS-SdT$ , som med den termodynamiske identiteten  $dU=TdS-PdV+\mu dN$  med  $dN=0$  gir  $dF=-PdV-SdT$ , og dermed

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V.$$

Ved å derivere S m.h.p. V finnes så videre (Maxwell-relasjon):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial V} \left[ \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \right]_T = -\frac{\partial}{\partial T} \left[ \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \right]_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

$$c) \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial V} (k \ln V^N) = \frac{Nk}{V},$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{Nk}{V}, \text{ og dermed } dP = \frac{Nk}{V} dT,$$

som har tilstandsligningen for ideell gass som en løsning, dvs.

$$P = \frac{Nk}{V} T.$$

d) Forandringen i entropi ved en vilkårlig prosess fra tilstand i til tilstand f er gitt ved:

$$\Delta S = k \ln(KV_f^N T_f^{3N/2}) - k \ln(KV_i^N T_i^{3N/2}).$$

Litt omordning av denne ligningen gir:

$$V_f T_f^{3/2} = V_i T_i^{3/2} e^{\Delta S / Nk}.$$

## Oppgave 2

a) Fra den termodynamiske identiteten  $dU = TdS - PdV + \mu dN$  har vi med  $\mu=0$  for fotoner  $dU = TdS$  ved konstant volum.

Av det oppgitte uttrykket for  $U/V$  finner vi

$$dU = 4aV k^4 T^3 dT$$

Som videre gir

$$dS = \frac{dU}{T} = 4aV k^4 T^2 dT.$$

Integrert gir denne relasjonen

$$S = \frac{4}{3} aV k (kT)^3, \text{ når vi antar } S(0) = 0.$$

$$b) \quad F = U - TS = aV(kT)^4 - \frac{4}{3} aV(kT)^4 = -\frac{1}{3} aV(kT)^4.$$

Videre finner vi:

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{3} a(kT)^4.$$

c) Isoterm ekspansjon fra  $V_1$  til  $V_2$  ved temperaturen  $T_h$ :

$$\Delta U_{12} = a(kT_h)^4 (V_2 - V_1),$$

$$\Delta W_{12} = \int_1^2 P dV = \frac{1}{3} a(kT_h)^4 (V_2 - V_1),$$

$$\Delta Q_h = \Delta U_{12} + \Delta W_{12} = \frac{4}{3} a(kT_h)^4 (V_2 - V_1).$$

## Oppgave 3

- b) Fermienergien bestemmes av relasjonen (bestemmer egentlig partikkeltallet ved  $T=0$ , og utnytter at partikkeltallet er uavhengig av temperaturen):

$$N = \int_0^{e_F} g(e) de = bV \int_0^{e_F} \sqrt{e} de ,$$

$$e_F = \left( \frac{3N}{2bV} \right)^{2/3} .$$

- c) Den totale energien ved  $T=0$  bestemmes av

$$U_0 = \int_0^{e_F} e g(e) de = bV \int_0^{e_F} e^{3/2} de = \frac{2}{5} bV e_F^{5/2} = \frac{3}{5} N e_F .$$

- d) Varmekapasiteten (for  $kT \ll \epsilon_F$ ) er gitt ved

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{p^2}{2} N k \frac{kT}{e_F} .$$

Varmekapasiteten for en tredimensjonal "Einstein-solid" med  $N$  atomer er etter ekvipartisjonsteoremet gitt ved  $C=3Nk$ . For elektroner (dvs. fermioner) i et metall er verdien for  $\epsilon_F$  omtrent  $5eV$ . Vi har da at  $\epsilon_F/k$  er av størrelsesorden  $60\,000K$ , dvs. uttrykket for  $C_V$  funnet ovenfor er ok for alle praktisk mulige temperaturer.

$$\frac{C_V}{C} = \frac{p^2}{6} \frac{kT}{e_F} \ll 1 , \text{ siden } kT \ll e_F .$$

Konklusjonen er da at de frie ledningselektronene i et metall bidrar svært lite til metallens varmekapasitet.

- e) Entropien for fermigassen bestemmes av den termodynamiske identiteten  $dU=TdS-PdV+\mu dN$ , som gir  $dS=dU/T$  ved konstant volum og partikkeltall.

Entropien kan også bestemmes av  $dS = dQ/T = C_V dT/T$ . Vi finner

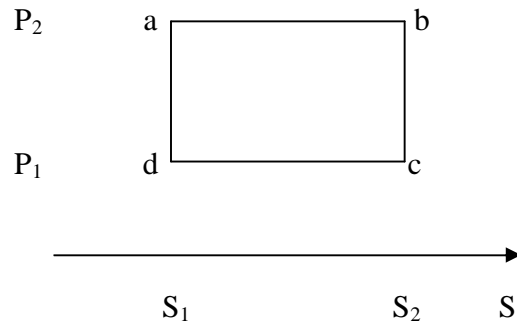
$$dS = \frac{p^2 k^2}{2e_F} N dT , \text{ som integrert gir } S = \frac{p^2 k^2}{2e_F} NT ,$$

når vi antar  $S(0)=0$ . Merk at  $S$  også avhenger av  $V$  og  $N$  gjennom  $\epsilon_F$ , slik at vi har funnet et generelt uttrykk for entropien.

## FYS2160 Hjemmeeksamen h04. Løsninger.

### Oppgave 1





b)  $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N}$  gir det oppgitte resultat.

Løst med hensyn på T (behøves i neste punkt):

$$T = \left(\frac{P}{a}\right)^{2/5} e^{-1} e^{2S/5kN} .$$

c) Varme tilføres ved prosessen a→b, ved det konstante trykket P<sub>2</sub>.

$$\begin{aligned} \Delta Q_{inn} &= \int_{S_1}^{S_2} T dS = \frac{1}{e} \left(\frac{P_2}{a}\right)^{2/5} \int_{S_1}^{S_2} e^{2S/5kN} dS \\ &= \frac{1}{e} \left(\frac{P_2}{a}\right)^{2/5} \frac{5kN}{2} \left(e^{2S_2/5kN} - e^{2S_1/5kN}\right) . \end{aligned}$$

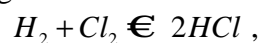
Ser at  $\Delta Q_{inn} > 0$  ( $S_2 > S_1$ ), dvs. varme inn i systemet. Ved prosessen c→d går det varme ut av systemet.  $\Delta Q_{ut}$  finnes av  $\Delta Q_{inn}$  ved å bytte om indeksene 1 og 2.

d) Effektiviteten:

$$e = \frac{\Delta W}{\Delta Q_{inn}} = \frac{\Delta Q_{inn} - |\Delta Q_{ut}|}{\Delta Q_{inn}} = 1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{2/5} .$$

## Oppgave 2

a) Forutsetninger: Konstant trykk og temperatur under reaksjonen (prosessen). Alle stoffer som inngår kan behandles som ideelle gasser. P<sub>i</sub> er partialtrykkene for de enkelte gassene.



b)  $n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = -2 ,$

$$\frac{P_{H_2} P_{Cl_2}}{P_{HCl}^2} = e^{\Delta G(T, P_0)/RT} = K(T) .$$

$$\Delta G(T, P_0) = -2.95.3 \text{ kJ mol}^{-1} = -190.6 \text{ kJ mol}^{-1}. \quad RT = 2.48 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$K(T) = 4.2 \cdot 10^{-34}$$

Reaksjonen går sterkt (fullstendig) mot høyre, dvs.  $\text{H}_2$  og  $\text{Cl}_2$  reagerer fullstendig og gir  $\text{HCl}$ .

- c) Kan starte med å huske relasjonen  $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N}$ . Denne gjelder for molekylene (systemet) før reaksjonen ( $\text{H}_2$  og  $\text{Cl}_2$ ), og også etter reaksjonen ( $\text{HCl}$ ), og vi har for forandringen  $\Delta G$  i  $G$  under reaksjonen og forandringen  $\Delta S$  i entropien tilsvarende
- $$\Delta S(T, P_0) = -\frac{d}{dT} \Delta G(T, P_0).$$
- Videre har vi (ved konstant temperatur)
- $$\Delta G(T, P_0) = \Delta H(T, P_0) - T \Delta S(T, P_0).$$
- Dette gir

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} \ln K(T) &= \frac{d}{dT} (\Delta G(T, P_0) / RT) = \frac{1}{RT} \frac{d}{dT} \Delta G(T, P_0) - \frac{\Delta G(T, P_0)}{RT^2} \\ &= \frac{1}{RT^2} (-T \Delta S(T, P_0) - \Delta H(T, P_0) + T \Delta S(T, P_0)) \\ &= -\frac{\Delta H(T, P_0)}{RT^2}. \end{aligned}$$

- d) Oppgitt svar fås ved rett frem integrasjon av ligningen under c) med  $\Delta H(T, P_0) = \Delta H_0$ .
- e) Vi setter  $T_1 = 298 \text{ K}$  og  $T_2 = 500 \text{ K}$ . Fra b) har vi  $K(T_1) = 4.2 \cdot 10^{-34}$ . Direkte innsetting i løsningen fra d) gir  $K(T_2) = 4.9 \cdot 10^{-21}$ . Også ved  $T = 500 \text{ K}$  går reaksjonen ganske fullstendig mot høyre, men likevektskonstanten er ca.  $10^{13}$  ganger større enn ved  $T = 298 \text{ K}$ .

### Oppgave 3

- a) Av relasjonene  $F = -kT \ln Z$  og  $m = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$  finnes det oppgitte resultat.
- b) For gassen i  $V_1$  er  $Z_{\text{int}} = e^{-mgz/kT}$ , mens  $Z_{\text{int}} = 1$  for gassen i  $V_2$ . De kjemiske potensialene blir da for  $V_1$  og  $V_2$ :

$$m_1 = -kT \ln \left( \frac{V_1 e^{-mgz/kT}}{N_1 v_Q} \right), \quad m_2 = -kT \ln \left( \frac{V_2}{N_2 v_Q} \right).$$

- c) Betingelsen for likevekt er  $\mu_1 = \mu_2$ , som sammen med  $N_1 + N_2 = N$  gir

$$N_1 = N \frac{V_1}{V_1 + V_2 e^{mgz/kT}}, \quad N_2 = N \frac{V_2}{V_2 + V_1 e^{-mgz/kT}}.$$

For  $mgz/kT \gg 1$  er  $N_1$  tilnærmet lik null, mens for  $mgz/kT \ll 1$  finner vi  $N_1/N_2 = V_1/V_2$ .

d) Den totale energien er gitt ved

$$U = \frac{3}{2} N_1 kT + \frac{3}{2} N_2 kT + N_1 mgz$$
$$= \frac{3}{2} NkT + N \frac{V_1 mgz}{V_1 + V_2 e^{mgz/kT}} .$$

e) Varmekapasiteten ved konstant volum ( $V_1$  og  $V_2$  er konstante):

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V_1, V_2} = \frac{3}{2} Nk + \frac{NV_2 (mgz)^2 k}{V_1 (kT)^2} \frac{e^{mgz/kT}}{\left(1 + \frac{V_2}{V_1} e^{mgz/kT}\right)^2} .$$

Grenser:  $mgz \ll kT$  :  $C_V \rightarrow 3/2 Nk$ . Høydeforskjellen for  $V_1$  og  $V_2$  er uvesentlig, tilført varme går med til å varme opp hele gassen.  $mgz \gg kT$ :  $C_V \rightarrow 3/2 Nk$ .  $N_1$  er tilnærmet lik null, tilført varme går med til å varme opp gassen i  $V_2$  ( $N_2$  tilnærmet lik  $N$ ). For midlere temperaturer er  $C_V > 3/2 Nk$ . Tilført varme går med til å varme opp hele gassen, samt å løfte noen atomer opp fra  $V_2$  til  $V_1$ .