

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 μ .

- a) Skriv ned uttrykket for Bose-Einstein fordelingen \bar{n}_{BE} . Lag en enkel skisse som viser \bar{n}_{BE} som funksjon av energien ϵ . 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 ϵ_j , $j=1,2,3,\dots$. Skriv ned en relasjon som i prinsippet kan brukes til å bestemme det kjemiske potensialet μ . Ved en tilstrekkelig lav temperatur kan vi anta at alle bosonene er i det laveste nivået ϵ_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 ϵ_1 som i neste nivå ϵ_2 . Beregn μ ved temperaturen T_g , uttrykt ved ϵ_1 , ϵ_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 ΔS er entropiforandringen under prosessen.

Oppgave 2

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

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

- 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 isotherm ekspansjon fra volumet V_1 til volumet V_2 ved temperaturen T_h . Bestem varmemengden ΔQ_h som da må tilføres.

Oppgave 3

Et system av N fermioner har temperaturen T og kjemisk potensial μ .

- 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 fermienergi ϵ_F , og bestem ϵ_F uttrykt ved b , V og N .

- c) Finn systemets totale energi U_0 ved $T=0$, uttrykt ved N og ϵ_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 ekvipartisjonssteoret gir for en "Einstein-solid" med N atomer.

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

Universitetet i Oslo

Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

Eksamen i: FYS2160 – Termodynamikk og statistisk fysikk

Dato: 5. desember 2005

Tid for eksamen: 14.30-17.30

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

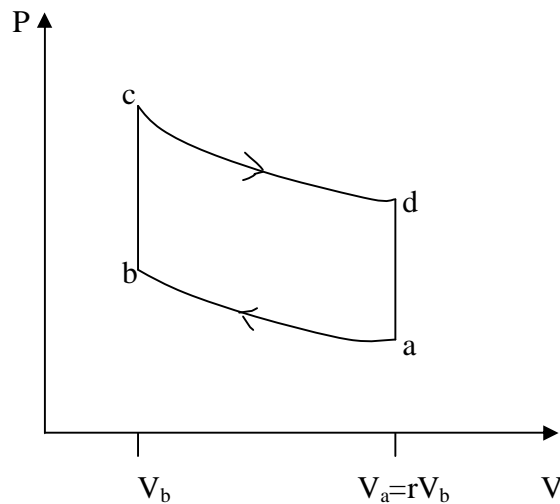
Oppgave 1

Vi ser på en ideell gass med N partikler og indre energi $U = \frac{1}{2} fNkT$.

- a) Skriv ned 1. hovedsetning, og vis at vi for en adiabatisk prosess har

$$TV^{g-1} = \text{konstant}, \text{ der } g = \frac{f+2}{f} \text{ er adiabatkonstanten.}$$

Vi lar den ideelle gassen være arbeidssubstans for en syklisk varmekraftmaskin. Den sykliske prosessen som utnyttes i vår maskin er vist på figuren. $a \rightarrow b$ er en adiabatisk prosess, $b \rightarrow c$ er en isokor prosess (volum V_b), $c \rightarrow d$ er en adiabatisk prosess, og $d \rightarrow a$ er en isokor prosess (volum $V_a = rV_b$, $r > 1$). Temperaturen i de fire tilstandene a-d er henholdsvis T_a , T_b , T_c og T_d . Alle prosessene er reversible.



b) Gjør rede for at effektiviteten for en syklisk varmekraftmaskin generelt er gitt ved

$$e = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} ,$$

der Q_c og Q_h henholdsvis betyr avgitt og mottatt varme. Bestem Q_c og Q_h uttrykt ved de oppgitte temperaturene.

c) Vis at maskinens effektivitet er gitt ved

$$e = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} .$$

Anta $r=10$, og beregn effektiviteten for $f=3$ og $f=5$. Kommenter resultatene.

Oppgave 2

Et system har tre diskrete energinivåer uten degenerasjon, der energiene e_j er gitt ved

$$e_j = jmB , j = -1, 0, 1 .$$

m og B er konstanter ($mB > 0$), og vi antar at systemet har temperaturen T .

a) Vis at systemets partisjonsfunksjon Z_1 er gitt ved

$$Z_1 = 1 + 2 \cosh\left(\frac{mB}{kT}\right) .$$

Bestem systemets midlere energi \bar{e} .

b) Vis at vi for systemets entropi har

$$S = k \ln Z_1 - \frac{1}{Z_1} \frac{2mB}{T} \sinh\left(\frac{mB}{kT}\right).$$

c) Undersøk grensen for entropien for $kT \gg mB$, og kommenter resultatet.

Vi antar nå at vi har et stort system bestående av N identiske system av typen studert ovenfor, alle med temperaturen T . Det er ingen translasjonsbevegelser i systemet.

d) Bestem partisjonsfunksjon Z for det store systemet. Finn videre det store systemets kjemiske potensial μ .

$$(\text{Vi husker: } \cosh x = \frac{1}{2}(e^x + e^{-x}), \quad \sinh x = \frac{1}{2}(e^x - e^{-x})).$$

Oppgave 3

Et system med N bosoner har temperaturen T og kjemisk potensial μ . Bose-Einstein fordelingen er gitt ved

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

- Forklar hva størrelsen $\bar{n}_{BE}(\epsilon)$ betyr. Tegn et enkelt diagram som viser denne fordelingen for to ulike temperaturer T_1 og T_2 ($T_1 < T_2$).
- Vi antar at energien (ϵ) kan anta diskrete verdier ϵ_j , $j = 0, 1, 2, \dots$, slik at $\epsilon_j < \epsilon_{j+1}$. Sett opp et uttrykk for det totale antall partikler N i systemet. Hvilken størrelse kan vi (i prinsippet) bestemme av dette uttrykket?
- Angi et uttrykk for antall partikler N_j i nivået ϵ_j . Hva skjer med N_j når $T \rightarrow 0$? Hva er grensen for det kjemiske potensialet når $T \rightarrow 0$?
- Hva er betingelsen for at Bose-Einstein fordelingen skal gå over til en klassisk Boltzmann fordeling? Anta at vi har diskrete energier ϵ_j også for den klassiske fordelingen. Vis at det kjemiske potensialet nå er

$$m = -kT \ln \frac{Z_1}{N},$$

der Z_1 er partisjonsfunksjonen for **en** partikkel. Kommenter resultatet.

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

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

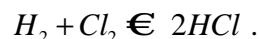
- c) Systemet opererer mellom to konstante trykk P_1 og P_2 ($P_1 < P_2$), og to konstante entropier S_1 og S_2 ($S_1 < S_2$). Beregn tilført varme ΔQ_{inn} , og avgitt varme ΔQ_{ut} , begge uttrykt ved P_1 , P_2 , S_1 , og S_2 (hint: $dQ = TdS$).
 d) Bestem maskinens effektivitet. (Svaret avhenger bare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

Oppgave 2

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

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

- a) Forklar størrelsene som inngår. Hvilke variable forutsettes holdt konstant? Hvilke andre forutsetninger gjelder?
 b) 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!

- c) 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

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

- d) 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 ΔH_0 .

- e) 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

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

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

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

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_{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!

HJEMMEEKSAMEN FYS2160 HØSTEN 2005

Oppgave 1

Vi skal i denne oppgaven tenke oss at vi har en enatomig ideell gass som er begrenset til et to-dimensjonalt rom ("tynn flat beholder"). Det kan vises at entropien for gassen er gitt ved (skal ikke vises)

$$S = Nk \left[\ln \left(\frac{A}{N} \frac{2pmU}{Nh^2} \right) + 2 \right],$$

der A er arealet av det to-dimensjonale rommet (erstatte volumet V i det tre-dimensjonale tilfellet).

- Bestem temperaturen og trykket for gassen. Kommenter resultatene.
- Finn gassens kjemiske potensial. Diskuter hvordan uttrykket ditt avhenger av massen og tettheten (N/A).

Oppgave 2

En enatomig gass med N atomer brukes som medium i en Stirlingmaskin. Denne varmepumpen opererer syklisk med fire prosesser. Først en isoterm prosess 1→2 ved en høy temperatur T_h , så en isokor prosess 2→3 ved stort volum V_2 , videre en isoterm prosess 3→4 ved lav temperatur T_l , og til slutt en isokor prosess 4→1 ved lite volum V_1 . Vi antar at alle prosessene er reversible.

- Tegn prosessen inn i et PV-diagram. Vis at arbeidet som gassen utfører på omgivelsene i prosessen 1→2 er

$$\Delta W_{12} = NkT_h \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Gjør videre rede for at tilført varme blir $\Delta Q_{12} = \Delta W_{12}$.

- Finn tilsvarende utført arbeid og tilført varme for de tre andre prosessene. Verifiser at den indre energien U oppfører seg som en tilstandsvariabel.
- Vis at $\frac{\Delta Q_{12}}{\Delta Q_{34}} = -\frac{T_h}{T_l}$, og vis at effektiviteten e for maskinen er gitt ved

$$\frac{1}{e} = \frac{1}{e_c} + \frac{3}{2 \ln(V_2/V_1)},$$

der e_c er virkningsgraden for en Carnotmaskin som virker mellom temperaturene T_h og T_l . Hvordan kan Stirlingmaskinens effektivitet økes?

- I en virkelig Stirlingmaskin ordner en seg slik at varmen som avgis ved prosessen 2→3 lagres i et reservoar, og tilføres igjen ved prosessen 4→1. Beregn også maskinens effektivitet i dette tilfelle. Kommenter resultatet.
- Gjør om PV-diagrammet under a) til et ST-diagram (entropi-temperatur) slik at de samme prosessene er inkludert. Diagrammet skal være kvalitativt, men formen på linjene bør være noenlunde riktig (rette eller krumme). I resten av oppgaven vil du ha bruk for uttrykket for entropien for en enatomig ideell gass, dvs. ligning (2.49) i læreboka.
- Ved å ta utgangspunkt i Helmholtz fri energi F som er en tilstandsvariabel, skal du vise at arbeidet ΔW utført av gassen under en syklus er gitt ved

$$\Delta W = -\int SdT,$$

der integralet er rundt hele syklusen.

- g) Beregn arbeidet ΔW av ST-diagrammet og uttrykket under f), og sammenlign med resultatet fra a) og b).

Oppgave 3

Her skal du gjøre oppgave 5.6 i læreboka.

Hint: Du vil få bruk for relasjonene

$$\Delta H = \Delta Q + \Delta W_{\text{other}}, \quad \Delta G \leq \Delta W_{\text{other}}, \quad \Delta H = \Delta G + T\Delta S,$$

som gjelder ved konstant trykk og temperatur. Pass på fortegnet for disse størrelsene!

$\Delta Q > 0$: systemet tilføres varme, $\Delta W_{\text{other}} > 0$: systemet tilføres "annet" arbeid.

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 ϵ_1 og ϵ_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:

$$\bar{e} = e_1 P(\epsilon_1) + e_2 P(\epsilon_2) = e_2 P(\epsilon_2) = \frac{e}{1 + e^{\frac{e}{kT}}}$$

Systemets indre energi:

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

d) Systemets varmekapasitet C_V :

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

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

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

Ved $T=0$ er alle atomene i laveste tilstand ϵ_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:

$$\begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk \ln Z_{\text{int}} + NkT \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{\text{int}} \\ &= Nk \left[\ln(1 + e^{-\frac{e}{kT}}) + \frac{e}{kT} \frac{1}{1 + e^{\frac{e}{kT}}} \right] \end{aligned}$$

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 ϵ_1 og ϵ_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

$$TV^{\frac{Nk}{C_V}} = TV^{g-1} = \text{konstant}$$

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:

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

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 ϵ_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 μ 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: $S = k \ln \Omega$, $U = 3/2 NkT$, 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)

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

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

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

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

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

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 ϵ_F omtrent $5eV$. Vi har da at ϵ_F/k er av størrelsesorden $60\,000K$, dvs. uttrykket for C_V funnet ovenfor er ok for alle praktisk mulige temperaturer.

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

Konklusjonen er da at de frie ledningselektronene i et metall bidrar svært lite til metalllets 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 ϵ_F , slik at vi har funnet et generelt uttrykk for entropien.

FYS2160. Kortfattet løsning eksamen høsten 2005

Oppgave 1

a)

$$dU = dQ - PdV , \text{ adiabat } dQ = 0 , \text{ dvs. } dU = \frac{1}{2} fNk dT = -PdV = -\frac{NkT}{V} dV .$$

Integrert: $TV^{\frac{2}{f}} = TV^{g-1} = \text{konstant} .$

b) Effektiviteten: $e = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} .$

c) Tilført varme: $Q_h = \frac{1}{2} fNk(T_c - T_b) ,$ avgitt varme: $Q_c = \frac{1}{2} fNk(T_d - T_a) .$

$$e = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b}.$$

Adiabater: $T_a (rV_b)^{g-1} = T_b V_b^{g-1}$, $T_d (rV_b)^{g-1} = T_c V_b^{g-1}$, som gir

$$e = 1 - \frac{T_d - T_a}{r^{g-1}(T_d - T_a)} = 1 - \frac{1}{r^{g-1}}.$$

f=3 gir e=0.78, f=5 gir e=0.60. Vi ser at en gass med få frihetsgrader gir høyest effektivitet.

For en gitt varmemengde $Q_h = \frac{1}{2} f N k (T_c - T_b)$ blir temperaturforskjellen mindre jo større verdien er for f. En mindre temperaturforskjell gjør at adiabatene kommer nærmere hverandre (se figuren), og arbeidet $W = \int P dV$ blir mindre. Litt mer intuitivt har vi at med stor verdi for f går mye av den tilførte varme med til indre bevegelse for gasspartiklene (rotasjon, etc.). Dette bidrar ikke til å heve trykket i gassen, og mindre arbeid utføres.

Oppgave 2

a) $Z_1 = e^{mB/kT} + 1 + e^{-mB/kT} = 1 + 2 \cosh(mB/kT).$

$$\bar{e} = -\frac{\partial}{\partial b} \ln Z_1 = -\frac{2mB}{Z_1} \sinh(mB/kT), \quad b = 1/kT.$$

Alternativt: $\bar{e} = \frac{1}{Z_1} [-mB e^{mB/kT} + mB e^{-mB/kT}] = -\frac{2mB}{Z_1} \sinh(mB/kT).$

b) $F = -kT \ln Z_1$, $F = \bar{e} - TS$, $S = \frac{\bar{e} - F}{T}$,

Entropien: $S = k \ln(1 + 2 \cosh(mB/kT)) - \frac{2mB}{T} \frac{1}{Z_1} \sinh(mB/kT).$

Alternativt: $S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} (kT \ln Z_1)$, etc.

c) For $kT \gg mB$ har vi $e^{\pm mB/kT} \approx 1 \pm mB/kT$, og vi har

$$S = k \ln 3 - \frac{2}{3} k \left(\frac{mB}{kT}\right)^2 \rightarrow k \ln 3 \text{ for } kT \gg mB.$$

Sammenligner vi med $S = k \ln \Omega$, ser vi at multiplisiteten er 3, dvs. for høye temperaturer blir alle tre nivåene like sannsynlige.

- d) Partisjonsfunksjonen $Z = Z_1^N$. NB! Ingen faktor $1/N!$ da de enkelte systemene sitter i ro på hver sin plass (for eksempel N paramagneter).

$$\begin{aligned} \text{Kjemisk potensial: } m &= \frac{1}{N} G = \frac{1}{N} (F + PV) = \frac{1}{N} F, \quad (P=0) \\ &= -\frac{1}{N} kT \ln Z = -kT \ln Z_1. \end{aligned}$$

$$\text{Alternativt: } m = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_T = -kT \frac{\partial}{\partial N} \ln Z = -kT \ln Z_1.$$

Oppgave 3

- a) Se læreboka.

$$b) \quad N = \sum_{j=0}^{\infty} \bar{n}_{BE}(e_j) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{e^{(e_j - m)/kT} - 1}.$$

Av dette uttrykket kan vi (i prinsippet) bestemme det kjemiske potensialet $\mu(T)$ uttrykt ved T og N .

$$c) \quad N_j = \bar{n}_{BE}(e_j) = \frac{1}{e^{(e_j - m)/kT} - 1}.$$

Vi har $e_j > m$ for alle e_j . For $T \rightarrow 0$ vil da $N_j \rightarrow 0$ for $j > 0$, siden $e_0 < e_1 < e_2 < \dots$. Videre må $N_0 \rightarrow N$ og $\mu \rightarrow \epsilon_0$ ($\mu < \epsilon_0$).

- d) Klassisk Boltzmann fordeling : $\bar{n}_B(e) = \frac{1}{e^{(e - m)/kT}}$ hvis $e^{(e - m)/kT} \gg 1$.

$$N = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{e^{(e_j - m)/kT}} = e^{m/kT} \sum_{j=0}^{\infty} e^{-e_j/kT} = e^{m/kT} Z_1,$$

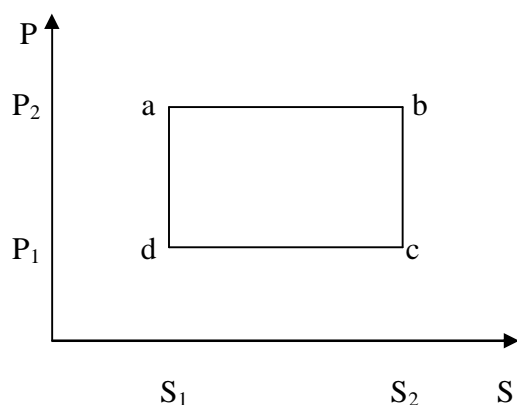
som gir følgende uttrykk for det kjemiske potensialet:

$$m = -kT \ln \frac{Z_1}{N}.$$

Dette er det samme uttrykket som vi har fra før (ligning (6.93) i læreboka) for en klassisk ideell gass. Det viktige er at vi med utgangspunkt i kvantestatistikken får et riktig resultat for μ uten de litt uoversiktlige diskusjonene ang. identiske partikler i kap.6 (faktoren $1/N!$).

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) Varmer tilføres ved prosessen a→b, ved det konstante trykket P₂.

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

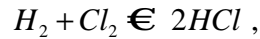
Ser at $\Delta Q_{inn} > 0$ ($S_2 > S_1$), dvs. varme inn i systemet. Ved prosessen c→d går det varme ut av systemet. ΔQ_{ut} finnes av ΔQ_{inn} ved å bytte om indeksene 1 og 2.

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_i er partialtrykkene for de enkelte gassene.



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

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

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

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

Reaksjonen går sterkt (fullstendig) mot høyre, dvs. H_2 og Cl_2 reagerer fullstendig og gir 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 (H_2 og Cl_2), og også etter reaksjonen (HCl), og vi har for forandringen ΔG i G under reaksjonen og forandringen ΔS i entropien tilsvarende

$$\Delta S(T, P_0) = -\frac{d}{dT} \Delta G(T, P_0). \quad \text{Videre har vi (ved konstant temperatur)}$$

$$\Delta G(T, P_0) = \Delta H(T, P_0) - T \Delta S(T, P_0). \quad \text{Dette gir}$$

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

- 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

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

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 .

HJEMMEEKSAMEN H05. KORTFATTET LØSNING

Oppgave 1

a) Ved å benytte de kjente relasjonene

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,A} \quad \text{og} \quad P = T \left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{U,N} \quad \text{finnes}$$

$$T = \frac{U}{Nk} \quad \text{eller} \quad U = NkT \quad \text{og} \quad P = \frac{NkT}{A}.$$

$U = NkT$ stemmer med resultatet fra ekvipartisjonsteoremet med $f=2$.

b) Kjemisk potensial:

$$m = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,A} = -kT \ln \left(\frac{A}{N} \frac{2p m kT}{h^2} \right) = kT \ln r - kT \ln \left(\frac{2p m kT}{h^2} \right).$$

Vi ser at μ øker med tettheten $\rho=N/A$, og videre at μ avtar med økende masse m , som i det tredimensjonale tilfellet.

Oppgave 2

- a) Arbeidet som gassen **utfører på omgivelsene** i prosessen 1→2 er

$$\Delta W_{12} = \int_1^2 P dV = NkT_h \ln \frac{V_2}{V_1} .$$

- b) **Utført arbeid og tilført varme** ved de andre prosessene er som følger:

$$\Delta W_{34} = \int_3^4 P dV = NkT_l \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) , \quad \Delta W_{23} = \Delta W_{41} = 0 ,$$

$$\Delta Q_{12} = \Delta W_{12} , \quad \Delta Q_{23} = \Delta U_{23} = -\frac{3}{2} Nk(T_h - T_l) ,$$

$$\Delta Q_{34} = \Delta W_{34} , \quad \Delta Q_{41} = \Delta U_{41} = \frac{3}{2} Nk(T_h - T_l) .$$

Videre ser vi at $\Delta U = \Delta U_{12} + \Delta U_{23} + \Delta U_{34} + \Delta U_{41} = 0$, dvs. U oppfører seg som en tilstandsvariabel.

- c) Effektiviteten er gitt ved $e = \frac{\Delta W}{\Delta Q_{inn}}$,

$$\Delta W = \Delta W_{12} + \Delta W_{23} + \Delta W_{34} + \Delta W_{41} = Nk(T_h - T_l) \ln \frac{V_2}{V_1} ,$$

$$\Delta Q_{inn} = \Delta Q_{12} + \Delta Q_{41} = NkT_h \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{3}{2} Nk(T_h - T_l) .$$

Til slutt:

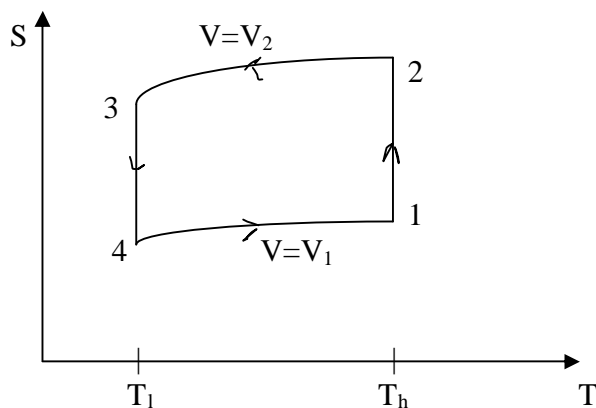
$$\frac{1}{e} = \frac{1}{e_c} + \frac{3}{2 \ln \frac{V_2}{V_1}} , \quad e_c = \frac{T_h - T_l}{T_h} .$$

For å få høy effektivitet må vi ha høy kompresjon, dvs. stor verdi for $\frac{V_2}{V_1}$.

- d) I dette tilfellet opererer maskinen som en Carnot-maskin mellom temperaturene T_h og T_l , og effektiviteten er gitt ved

$$e = \frac{\Delta W}{\Delta Q_{12}} = \frac{T_h - T_l}{T_h} = e_c .$$

- e) ST-diagram: For prosessene 1-2 og 3-4 er temperaturen konstant, dvs. rette linjer parallelle med S-aksen. For prosessene 2-3 og 4-1 er volumet konstant, mens entropien avhenger av T (se ligning 2.49).



- f) Av definisjonen av F samt den termodynamiske identiteten følger

$$dF = -PdV - SdT ,$$

og siden F er en tilstandsvariabel følger at

$$\oint dF = 0 = -\oint PdV - \oint SdT = -\Delta W - \oint SdT ,$$

som gir $\Delta W = -\oint SdT$.

- g) Når vi skal regne ut integralet $\oint SdT$ merker vi oss at $dT=0$ for prosessene 1-2 og 3-4, dvs. intet bidrag. For prosessene 2-3 og 4-1 er det konstant volum, V_2 og V_1 . Vi har da

$$\begin{aligned} \oint SdT &= \int_2^3 S(T, V_2) dT + \int_4^1 S(T, V_1) dT \\ &= \int_{T_h}^{T_l} [S(T, V_2) - S(T, V_1)] dT . \end{aligned}$$

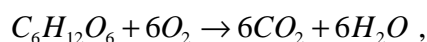
Innsatt uttrykket for S (ligning 2.49) finner vi så til slutt

$$\Delta W = -\oint SdT = Nk(T_h - T_l) \ln \frac{V_2}{V_1} ,$$

som er det samme som vi fant i a) og b).

Oppgave 3

- a) Her skal vi se på reaksjonen



som foregår ved konstant trykk og temperatur.

Forandringen ΔH i entalpien ($H=U+PV$) når ett mol $C_6H_{12}O_6$ reagerer finner vi i tabellen bak i læreboka etter relasjonen

$$\begin{aligned}\Delta H &= 6\Delta H(CO_2) + 6\Delta H(H_2O) - 6\Delta H(O_2) - \Delta H(C_6H_{12}O_6) \\ &= -2803 \text{ kJmol}^{-1}.\end{aligned}$$

Tilsvarende for Gibbs-funksjonen $G=U-TS+PV$

$$\Delta G = -2880 \text{ kJmol}^{-1}.$$

- b) Av relasjonen $\Delta G \leq \Delta W_{\text{other}}$ ser vi da at vi kan maksimalt få ut 2880 kJ som annet nyttig arbeid (dvs. ikke PdV-arbeid).
- c) Ved "ideell operasjon" (reversible prosesser) gjelder $\Delta Q = T\Delta S$ ved konstant temperatur. Av tabellen bak i læreboka finnes entropiforandringen når ett mol $C_6H_{12}O_6$ -molekyler omdannes til å være $\Delta S = 262 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Ved $T = 298 \text{ K}$ svarer dette til at en varme $\Delta Q = T\Delta S = 78 \text{ kJmol}^{-1}$ **tilføres** utenfra (kroppen vår fungerer som varmereservoar med konstant temperatur 37°C). Varmemengden som tilføres kan også bestemmes av relasjonen $\Delta Q = T\Delta S = \Delta H - \Delta G = 77 \text{ kJmol}^{-1}$, som bortsett fra en liten numerisk unøyaktighet stemmer med verdien bestemt direkte fra entropiforandringen. At (litt) varme må tas fra omgivelsene (kroppen) er kanskje et uventet resultat. Det er en følge av 2. hovedsetning som krever entropiøkning som følger av at 7 molekyler under reaksjonen splittes opp i 12 mindre molekyler. Entropiøkning betyr at det må tilføres varme.
- e) Ved "ikke-ideell operasjon" (irreversible prosesser) har vi som for ideell operasjon $T\Delta S = \Delta H - \Delta G$, dvs. entropiforandringen er den samme i begge tilfelle. Av $T\Delta S > \Delta Q$ følger det da at mindre varme må tilføres. Relasjonen $\Delta G < \Delta W_{\text{other}}$ sier at vi får ut mindre nyttig muskelarbeid enn det maksimale på 2880 kJ som vi fant under b). Det kan for øvrig bemerkes at fotosyntesen i de grønne plantene er den omvendte reaksjonen i forhold til den vi har studert i denne oppgaven.