UNIVERSITETET I OSLO

Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

Eksamen i:	Fys2160
Eksamensdag:	Fredag 6. desember 2013
Tid for eksamen:	1430–1830
Oppgavesettet er på:	4 sider
Vedlegg:	ingen
Tilatte hjelpemidler	Godkjente kalkulatorer Rottman: Matematisk formelsamling Ett A4 ark med håndskrevne notater

(Kontroller at oppgavesettet er komplett før du begynner å besvare oppgavene.)

Oppgave 1

(a) Vis at dersom Z_A og Z_B er partisjonsfunksjonene for to systemer i termodynamisk likevekt, vil partisjonsfunksjonen Z for det totale systemet som består av begge systemene være gitt som

$$Z = Z_A \cdot Z_B \ . \tag{1}$$

Angi under hvilke forutsetninger denne likningen gjelder. Gi et eksempel der likning 1 ikke er gyldig.

Solution:
Dersom tilstandene i de to systemene er uavhengige, og partiklene ikke er identiske, kan vi liste opp alle tilstandene for det samlede systemet ved å liste opp alle tilstander for sytem A og B hver for seg. Den samlede energien for tilstandene er da

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_i + \epsilon_j \ , \tag{2}$$

hvor i angir tilstandene i system A og j angir tilstandene i system B. Partisjonsfunksjonen er da:

$$Z = \sum_i \sum_j e^{-(\epsilon_i + \epsilon_j)/kT} = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT} \sum_j e^{-\epsilon_j/kT} = Z_A \cdot Z_B \ . \tag{3}$$

Vi skal i denne oppgaven studere en forenklet modell som kan brukes til å beskrive strekking av muskler. Modellsystemet består av en rettlinjet kjede med N enheter/ledd. Enhetene kan enten være i en α-fase og ha lengden a eller være en i β-fase og ha lengden b. Vi regner her a og b som konstanter med enhet lengde.

Hver enhet kan gå fra en α-fase til en β-fase og tilbake igjen via en kjemisk reaksjon. N_α angir antall enheter i kjeden som er i α-fasen. Vi antar at mulige kvantetilstander for ledd i α-fasen er ulik mulige kvantetilstander for ledd i β-fasen. Partisjonsfunksjonen for ett enkelt ledd i α-fasen betegnes z_α, og for ett enkelt ledd i β-fasen betegnes z_β. Anta at z_α og z_β er kjent.

(b) Vis at partisjonsfunksjonen Z for systemet er

$$Z = \begin{pmatrix} N \\ N_\alpha \end{pmatrix} z_\alpha^{N_\alpha} z_\beta^{N-N_\alpha} \ . \tag{4}$$

Solution:
For en gitt N_α finnes det mange måter å arrangere posisjonen til de ulike leddene. For hvert arrangement av α og β faser vil det være et bidrag

$$\underbrace{z_\alpha z_\alpha \ldots z_\alpha} = z_\alpha^{N_\alpha} \cdot \underbrace{z_\beta z_\beta \ldots z_\beta} = z_\beta^{N-N_\alpha} \ , \tag{5}$$

til partisjonsfunksjonen. Totalt er det

$$\begin{pmatrix} N \\ N_\alpha \end{pmatrix} \ , \tag{6}$$

måter å plasser N_α ledd i α-fasen blant N ledd, slik at den totale partisjonsfunksjonen blir

$$Z = \begin{pmatrix} N \\ N_\alpha \end{pmatrix} z_\alpha^{N_\alpha} z_\beta^{N-N_\alpha} \ . \tag{7}$$

La K være den ytre kraften som skal til for å strekke kjeden til en viss total lengde L.

(c) Ta utgangspunkt i termodynamikkens første lov og at $Q = TdS$ for en reversibel prosess og vis at den termodynamiske identitet for systemet kan skrives som

$$TdS = dU - KdL \ , \tag{8}$$

når $dN = 0$.

Solution:
Termodynamikkens første lov gir at $dU = Q + W$. Hvis vi ser på en reversibel prosess hvor $Q = TdS$ blir da

$$dU = TdS + W \ , \tag{9}$$

hvor arbeidet som utføres på kjeden er $W = KdL$ ved en forlengelse dL, slik at

$$dU = TdS + KdL \ \Rightarrow \ TdS = dU - KdL \ . \tag{10}$$

(d) Benytt uttrykket i likning 8 til å uttrykke dS med U og N_α som tilstandsvariable.

Solution:
Vi vet at $L = N_\alpha a + (N - N_\alpha)b$, slik at

$$\frac{\partial L}{\partial N_\alpha} = a - b = \Delta l \ , \tag{11}$$

Vi kan derfor finne

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_U = \left(\frac{\partial S}{\partial N_\alpha}\right)_U \left(\frac{\partial N_\alpha}{\partial L}\right)_U = \frac{1}{\Delta l}\left(\frac{\partial S}{\partial N_\alpha}\right)_U \ . \tag{12}$$

Men fra $TdS = dU - KdL$ ser vi også at

$$K = -T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_U = \frac{1}{\Delta l}\left(\frac{\partial S}{\partial N_\alpha}\right)_U \ , \tag{13}$$

og dermed ser vi at

$$dS = \frac{1}{T}dU - \frac{\Delta l\, K}{T}dN_\alpha \ . \tag{14}$$

(e) Vis at differensialet til Helmholtz fri energi er

$$dF = -SdT + K\Delta l\, dN_\alpha \ , \tag{15}$$

hvor $\Delta l = a - b$.

Solution:
Vi vet at $F = U - TS$ slik at $dF = dU - TdS - SdT$, hvor vi nå setter inn det vi fant for dS:

$$dF = dU - SdT - T\left(\frac{1}{T}dU - \frac{\Delta l\, K}{T}dN_\alpha\right) = -SdT + K\Delta l\, dN_\alpha \ . \tag{16}$$

(f) Vis Maxwell-relasjonen

$$\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_{N_\alpha} = -\frac{1}{\Delta l}\left(\frac{\partial S}{\partial N_\alpha}\right)_T \ . \tag{17}$$

Solution:
Fra differensialet til F ser vi at

$$K = \left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_{T,N} = \frac{1}{\Delta l}\left(\frac{\partial F}{\partial N_\alpha}\right)_{T,N} \ , \tag{18}$$

og

$$S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{L,N} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N_\alpha} \ , \tag{19}$$

og dermed finner vi Maxwell-relasjonen

$$\left(\frac{\partial \Delta l K}{\partial T}\right)_{N_\alpha} = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial N_\alpha}\right)_T\right)_{N_\alpha} = \left(\frac{\partial}{\partial N_\alpha}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N_\alpha}\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial N_\alpha}\right)_T \ . \tag{20}$$

(g) Utled uttrykket

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = K - T\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L \ , \tag{21}$$

som kan brukes til å måle forandring i indre energi ved å måle K, T, og L for systemet.

Solution:
Vi starter med den termodynamiske identiten $dU = TdS + KdL$ som ved konstant T gir at

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = K + T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T \ , \tag{22}$$

hvor vi nå kan sette inn fra forrige oppgave:

$$\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_{N_\alpha} = -\frac{1}{\Delta l}\left(\frac{\partial S}{\partial N_\alpha}\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T \ , \tag{23}$$

og vi får:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = K - T\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L \ . \tag{24}$$

(h) Vis at tilstandslikningen for systemet kan skrives som

$$\frac{K \cdot \Delta l}{kT} = \ln \left(\frac{N_\alpha}{N - N_\alpha} \frac{z_\beta}{z_\alpha} \right) . \tag{25}$$

(Du kan bruke Stirlings tilnærming, $\ln N! = N \ln N - N$).

Solution:
Vi kan finne K fra Helmholtz fri energi:

$$K = -\frac{1}{\Delta l} \left(\frac{\partial F}{\partial N_\alpha} \right)_T = \frac{1}{\Delta l} \frac{\partial}{\partial N_\alpha} \left(-kT \ln Z \right)_T \ , \tag{26}$$

hvor vi nå setter inn uttrykket for partisjonsfunksjonen og deriverer:

$$\frac{\partial}{\partial N_\alpha} \left(\ln \left(\frac{N!}{N_\alpha!} N_\beta! \right) z_\alpha^{N_\alpha} z_\beta^{N_\beta} \right)_T = , \tag{27}$$

hvor vi nå setter inn Stirlings tilnærmelse og finner

$$= \frac{\partial}{\partial N_\alpha} \left(N \ln N - N - N_\alpha - N_\alpha \ln N_\alpha + N_\alpha - N_\beta \ln N_\beta + N_\beta + N_\alpha \ln z_\alpha + N_\beta \ln z_\beta \right) \ , \tag{28}$$

vi kan så eliminere ledd – hvor vi spesielt benytter at $N_\alpha + N_\beta = N$. Da finner vi

$$= -\ln \left(\frac{N_\alpha z_\beta}{N_\beta z_\alpha} \right) = -\ln \left(\frac{N_\alpha z_\beta}{N_\beta z_\alpha} \right) \tag{29}$$

og dermed finner vi

$$\frac{K \Delta l}{kT} = \ln \left(\frac{N_\alpha}{N - N_\alpha} \frac{z_\beta}{z_\alpha} \right) \ ; \tag{30}$$

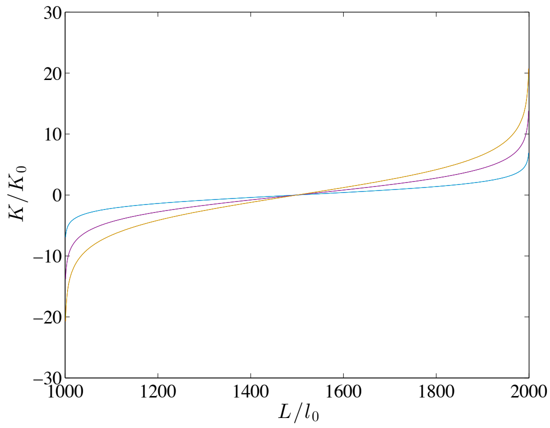
som var det vi skulle vise.

(i) Skriv et script eller et program som plotter tilstandslikningen for systemet for forskjellige temperaturer. Anta at $z_\beta/z_\alpha \simeq 1$, $b = 2l_0$, $a = 1l_0$, og $N = 1000$.

Solution:

```
% plot K(T,L)
% Hvilestilling, Na = Nb = N/2 -> Lavg = N*(la+lb)/2
kTdlvalues = [1.0 2.0 3.0];
for i = 1:length(kTdlvalues)
kTdl = -kTdlvalues(i);
la = 1.0;
lb = 2.0;
N = 1000;
Na = (0:N);
L = Na*la+(N-Na)*lb;
K = kTdl*log(Na./(N-Na));
plot(L,K)
hold all
end
xlabel('$L/l_0$')
ylabel('$K/K_0$')
mysavefig('tmp.pdf')
```

(j) Figur 1 viser plot av tilstandslikningen for forskjellige verdier av T. Kommenter figuren. Hvordan utvikler tilstandslikningen seg for stigende T?



Figur 1: Plot av $K(L)$.

Dersom ingen kraft virker på kjeden sier vi at den er i hvilestillingen.

(k) Finn et uttrykk for $N_{\alpha,0}$, antall ledd i α-fasen i hvilestillingen. Hvor er hvilestillingen i figur 1? Hva er L_0 – lengden til systemet i hvilestillingen for systemet i figuren?

For små avvik L fra hvilestillingen kan kraften skrives tilnærmet som

$$K = \left(1 + \frac{z_\alpha}{z_\beta}\right) \frac{kT}{N\Delta l^2} \Delta L = AT\Delta L \ , \tag{31}$$

hvor ΔL er forlengelsen.

(l) Er denne tilnærmelsen rimelig ut fra figur 1? Anslå hvilket intervall tilnærmelsen er gyldig for.

Solution:
Tilnærmelsen er rimelig så lenge avviket fra hviletilstanden ikke er for stort. Plottet viser at det lineære området er overraskende stort og det først er når N_α begynner å nærme seg N at avviket blir betydelig.

Dersom A er konstant, blir systemets energi kun en funksjon av temperaturen. Vi antar videre at kjedens lengde i hvilestillingen er temperaturuavhengig. Dersom vi ser bort fra entropiens temperatur-avhengighet i hvilestillingen kan den skrives som

$$S = S_0 - B\Delta L^2 \ , \tag{32}$$

hvor S_0 er en konstant.

(m) Uttrykk B ved A.

Solution:
Vi vet at $K = aT\Delta L$, og vi har fra før funnet at

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = -\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L = -a\Delta L = -a\left(L - L_0\right) \ , \tag{33}$$

hvor L_0 *er hvilestillingen. Vi har da at*

$$dS = -a\Delta L dL \ , \tag{34}$$

og at $d(\Delta L) = dL$*. Vi kan derfor integrere opp* S *for en isoterm prosess (med konstant* T*), og finner at*

$$S(T, L_2) - S(T, L_1) = -\frac{1}{2}a\left(\Delta L_2^2 - \Delta L_1^2\right) \ , \tag{35}$$

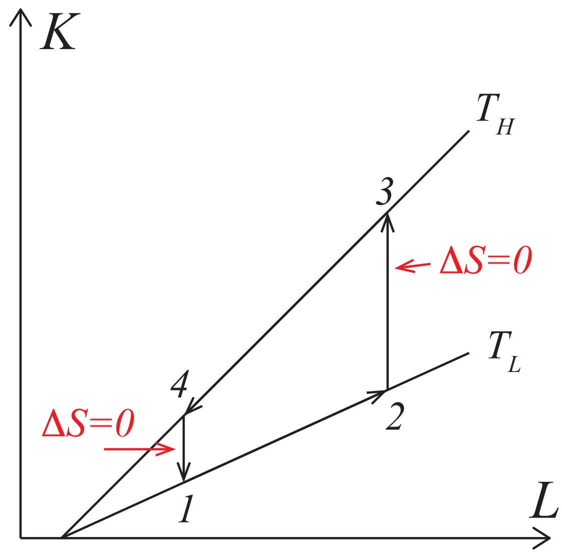
hvor vi altså ser at $b = a/2$ *som var det vi skulle vise.*

Vi tenker oss i det følgende at vi har en syklisk reversibel maskin som benytter modellsystemet som medium. Tilstandslikningen for systemet antas å være gitt på den lineariserte formen i likning 31. Syklysen består av:

$(1 \to 2)$	en isoterm strekking av kjeden ved lav temperatur, $T_L = T_1 = T_2$
$(2 \to 3)$	en adiabat
$(3 \to 4)$	en isoterm slakking av kjeden ved høy temperatur, $T_H = T_3 = T_4$
$(4 \to 1)$	en adiabat

(n) Tegn skjematisk opp maskinens syklus i et K-L-diagram. Angi den funksjonelle sammenhengen mellom K og L for hver prosess.

Solution:
Skissen av syklusen er gitt i figur 2.



Figur 2: Maskinens syklus i et K-L diagram.

Merk at det er noe galt med denne oppgaven: Prosessen fra 2 til 3 og fra 4 til 1 skjer ved konstant entropi, men ikke ved konstant temperatur. Men siden de skjer ved konstant L utføres det ikke noe arbeid og siden de er adiabatiske tilføres det ikke noe termisk energi – da kan ikke den indre energien endre seg. MEN hvis du ignorerer dette problemet, kan du likevel regne på prosessen. Merk at du ikke vil møte slike problemer i eksamensoppgavene.

(o) Beregn arbeidet utført av muskelen i del-prosessene $(1 \to 2)$ og $(3 \to 4)$. Angi størrelsene med symbolene W_{12} og W_{34} og benytt endepunktene som indeks for tilstandsvariablene (K_1, L_1, T_1) osv.

Solution:
Vi finner arbeidet i prosessen 1 til 2. Der er temperaturen konstant, og vi finner

$$W_{12} = -\int_1^2 K dL = -\int_1^2 aT\Delta L dL = -\int_1^2 aT\Delta L d\Delta L = -\frac{1}{2} aT_L \left(\Delta L_2^2 - \Delta L_1^2\right) \ . \tag{36}$$

Vi finner tilsvarende for prosessen fra 3 til 4:

$$W_{34} = -\frac{1}{2} aT_H \left(\Delta L_4^2 - \Delta L_3^2\right) \ , \tag{37}$$

Vi ser fra figuren at $T_2 = T_3$ og $T_1 = T_4$ som gir at

$$W_{34} = -\frac{1}{2} aT_H \left(\Delta T_1^2 - \Delta L_2^2\right) \ . \tag{38}$$

(p) Beregn arbeidet W_{23} og W_{41}.

Solution:
Arbeidet er null siden L er konstant.

(q) Beregn varmen tilført systemet i alle delprosessene.

Solution:
Siden 2 til 3 og 4 til 1 er adiabatiske er $Q_{23} = Q_{41} = 0$.

For de to andre prosessene kan vi benytte $dU = Q + W$, men siden U kun er en funksjon av T, vil $dU = 0 = Q + W$ for en isentrop prosess. Dermed er $Q_{12} = -W_{12}$ og $Q_{34} = -W_{34}$ som vi regnet ut ovenfor.

(r) Beregn maskinens effektivitet (enklest mulig).

Solution:
Effektiviteten til maskinen er

$$e = \frac{W}{Q_{in}} = \frac{W_{12} + W_{34}}{W_{34}} = 1 + \frac{W_{12}}{W_{34}} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \ , \tag{39}$$

ved innsetting av W_{12} og W_{34} fra ovenfor.

Oppgave 2

(Delspørsmålene har ikke nødvendigvis noen innbyrdes sammenheng).

(s) Utled Clausius-Clapeyrons likning.

(t) Vis at prinsippet om entropiens økning fører til at Gibbs fri energi er minimal for et system det T, p, og N er konstant.

(u) Gi en mikroskopisk begrunnelse for termodynamikkens andre hovedsetning, $\Delta S \geq 0$.